

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-140269

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

---

(51)Int.Cl.

C08L 51/04  
C08F 2/44  
C08F291/02

---

(21)Application number : 10-250355

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 21.08.1998

(72)Inventor : CROMPTON JOHN RUSSELL JR  
STEWART CHARLES WINFIELD SR  
WHELAND ROBERT CLAYTON

---

(30)Priority

Priority number : 97 56976 Priority date : 26.08.1997 Priority country : US

---

(54) POLYMER COMPOSITION AND PROCESS THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition giving a molded article having improved properties such as the decreased friction with mobile surface by diffusing a free radical initiator in an elastomer and polymerizing the product.

SOLUTION: The objective polymer composition is produced by diffusing (A) a free radical initiator and (B) at least one kind of fluorinated olefin starting the polymerization by the component A (e.g. tetrafluoroethylene) in (C) an elastomer (e.g. vinylidene fluoride) and heating the component C to start the polymerization of the component B. The component C is preferably swollen before or during the diffusion of the component A or the component B or the components A and B in the component C.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平11-140269

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44
291/02		291/02
		C
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 22 頁)		
(21) 出願番号	特願平10-250355	(71) 出願人 390023674
(22) 出願日	平成10年(1998) 8月21日	イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(31) 優先権主張番号	6 0 / 0 5 6 9 7 6	(72) 発明者 ジョーン・ラツセル・クロンプトン・ジュニア アメリカ合衆国デラウェア州19709ミドル タウン・ロアウツドグローブロード678
(32) 優先日	1997年8月26日	(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外 1 名)
(33) 優先権主張国	米国 (US)	
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体組成物及びそのための方法

(57) 【要約】

【課題】 可動部品に対するシールのような用途においては摺動特性が重要であり、多くのエラストマーは、滑り摩擦係数が高いが、これは望ましくないことである。熱可塑性プラスチック、特にフッ素化プラスチックは、摺動に対する抵抗が低いけれどもエラストマーのように良好なシーリング性をもっていない。したがって、これらの2種類の重合体の特性を組み合わせる材料が求められている。

【解決手段】 フッ素化オレフィンと遊離基開始剤を、好ましくは膨潤したエラストマー中に拡散させ、フッ素化オレフィンを重合させる方法によって、エラストマー及びフッ素化重合体の混合物を含む重合体組成物を製造する。得られた組成物は、低減された滑り摩擦などの種々の有用な性質を持っていて、可動表面との接触におけるシール及びその他の用途において有利に使用される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遊離基開始剤及び、該遊離基開始剤によって重合が開始される少なくとも1種のフッ素化オレフィンを経たエラストマー中に拡散させ、そして該エラストマーを加熱して該フッ素化オレフィンの重合を開始させることを含んで成る重合体組成物を製造する方法。

【請求項2】 エラストマー及び熱可塑性フッ素化重合体を含んで成る成形部品であって、該エラストマー中の該熱可塑性フッ素化重合体の濃度が、該成形部品の表面からの距離が増加するにつれて変化し、そして該熱可塑性フッ素化重合体が該成形部品中の該エラストマーと該熱可塑性フッ素化重合体との合計の約0.1〜約50重量%であることを特徴とする成形部品。

【請求項3】 エラストマー及び熱可塑性フッ素化重合体を含んで成る成形部品であって、該熱可塑性フッ素化重合体が、示差走査熱量法によって融点を測定した時に融点を示さないか、又は該融点が、フッ素化重合体単独について測定した際の値から少なくとも30℃移動していることを特徴とする成形部品。

【請求項4】 エラストマー及び熱可塑性フッ素化重合体を含んで成る成形部品であって、該熱可塑性フッ素化重合体が、固有の融点を持って表面に同時に存在し、そして表面より下方にもまた存在し、該表面より下方にある熱可塑性フッ素化重合体が、示差走査熱量測定法によって融点を測定した時に融点を示さないか、又は該融点が、フッ素化重合体単独について測定した際の値から少なくとも30℃移動していることを特徴とする成形部品。

【請求項5】 エラストマー及び熱可塑性フッ素化重合体を含んで成る成形部品であって、該エラストマーのガラス転移温度が、該エラストマー単独のガラス転移温度と比較した時に少なくとも10℃移動していることを特徴とする成形部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、遊離基開始剤をエラストマー中に拡散させ、その遊離基開始剤で重合し得るフッ素化オレフィンの重合を開始するために使用する重合方法に関する。これによって、エラストマー中のフッ素化重合体の分布が新規であるエラストマーと生成したフッ素化重合体の混合物であり、そして低減された可動表面との摩擦などの改良された性質を有する組成物が製造される。

【0002】

【従来技術】 全てのタイプのエラストマー、特にフッ素化エラストマーは多種の目的に使用される。これらの用途においては耐熱性、耐薬品性のような種々の性質が重要である。可動部品に対するシールのような多くの用途においては摺動摩擦特性も重要であり、多くのエラストマーは、滑り摩擦係数が高いが、これは望ましくないこ

2

とである。熱可塑性プラスチック、特にフッ素化プラスチックは、摺動に対する抵抗がより低いけれども典型的にはエラストマーのように良好なシーリング性をもっていない。したがって、これらの2種類の重合体の特性を組み合わせる材料が求められている。

【0003】（発明の概要） 本発明は、遊離基開始剤及び、該遊離基開始剤によって重合が開始される少なくとも1種のフッ素化オレフィンをエラストマー中に拡散させ、そして該エラストマーを加熱して該フッ素化オレフィンの重合を開始させることを含んで成る重合体組成物を製造する方法に関する。

【0004】 本発明はまた、エラストマー及び熱可塑性フッ素化重合体を含んで成る成形部品であって、該エラストマー中の該熱可塑性フッ素化重合体の濃度が、該成形部品の表面からの距離が増加するにつれて変化し、そして該熱可塑性フッ素化重合体が該成形部品中の該エラストマーと該熱可塑性フッ素化重合体との合計の約0.1〜約50重量%であることを特徴とする成形部品に関する。

【0005】 また本明細書には、エラストマー及び熱可塑性フッ素化重合体を含んで成る成形部品であって、該熱可塑性フッ素化重合体が、示差走査熱量法によって融点を測定した時に融点を示さないか、又は該融点が、フッ素化重合体単独について測定した際の値から少なくとも30℃移動していることを特徴とする成形部品、及び、エラストマー及び熱可塑性フッ素化重合体を含んで成る成形部品であって、該熱可塑性フッ素化重合体が、固有の融点を持って表面に同時に存在し、そして表面より下方にもまた存在し、該表面より下方にある熱可塑性フッ素化重合体が示差走査熱量測定法によって融点を測定した時に融点を示さないか、又は該融点が、フッ素化重合体単独について測定した際の値から少なくとも30℃移動していることを特徴とする成形部品に関する。

【0006】（発明の詳細） 該熱可塑性プラスチックとは、融解熱が少なくとも1 J/g、好ましくは少なくとも5 J/gであり同時に、融点（T<sub>m</sub>）及び/又はガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が、ASTM D-3417-83の方法によって、但し加熱速度は10℃/分を用いて測定して、35℃を超える重合体を意味する。本明細書における全ての目的に対して、示差走査熱量法による測定に関して、融点は融解吸熱のピーク点とし、ガラス転移温度は、測定された遷移の中央点とする。

【0007】 エラストマーとは、下記の融解熱とガラス転移特性に合致する重合体を意味する。エラストマーはASTM D-3417-83の方法によって、但し加熱速度は10℃/分を用いて測定して、1 J/gを超える融解熱とASTM D-3417-83の方法によって、但し加熱速度は10℃/分を用いて測定した35℃以上の、好ましくは10℃以上の融点とを同時に有することはない。融点は融解吸熱のピーク点とする。また、

エラストマー重合体部分又はエラストマー重合体は、D-3417-83の方法によって、但し加熱速度は10℃/分を用いて測定して、35℃を超えるガラス転移温度を有しないものとする。ガラス転移温度は、測定された遷移の中央点とする。しかし、エラストマーが、エラストマー高分子セグメント並びに結晶性及び/又はガラス状高分子セグメントの両方を含有するいわゆる「熱可塑性エラストマー」である場合には、エラストマーセグメントを構成する高分子が上記のエラストマーの要件に合致する限り、その重合体は、たとえそれが上記の熱可塑性重合体の要件に合致する結晶性の及び/又はガラス状のセグメントを持っていても、エラストマーと考えられるものとする。

【0008】本明細書中で述べる、エラストマーと熱可塑性フッ素化重合体との組成物におけるTm又はTgの移動とは、重合体混合物において測定されたTm又はTgとエラストマー又は熱可塑性フッ素化重合体単独において測定されたTm又はTgとの間の差のことを指す。これらの移動及び/又はTmの消滅は、屢々それらの一方又は両方の熱的性質を変化させるほど熱可塑性フッ素化重合体分子が非常に均一にエラストマー分子中に分布していると言う事実起因し得ると推測される。

【0009】多くの異なる種類のエラストマーを本発明の方法において使用することができる（そして勿論最終生成物中に存在し得る）。例えば、フッ素化エラストマー、シリコンエラストマー、炭化水素ゴム及びウレタンエラストマーを使用することができる。本発明においては、ある種のエラストマーが有用でない場合もあり得る。例えば、ある種のエラストマーを用いるとフリーラジカル連鎖移動が多すぎるためフッ素化重合体が形成されない、或いは、エラストマー中の不純物（エラストマーに添加された化合物又は架橋反応中に生成した化合物のような）が同じ効果を持つと考えられる。個々のエラストマー試料が有用であり得るかどうかを試験するために、本明細書中の多くの実施例に記載されているように、所望のフッ素化オレフィンと遊離基開始剤を用いる簡単な試験重合を行うことができる。

【0010】好ましいエラストマーは、シリコンエラストマー、フッ素化エラストマーであり、フッ素化エラストマーがより好ましい。フッ素化エラストマーとは、炭素に結合したフッ素を含有するエラストマーを意味する。フッ素化エラストマーは、部分的にフッ素化されていることも完全にフッ素化されていることもあり得る。好ましいフッ素化エラストマーの一つの種類は、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン（TFE）、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）のようなペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）、フッ化ビニル、エチレン及びプロピレンの中の少なくとも2種以上から由

来する繰り返し単位を有するエラストマーである。具体的な好ましいフッ素化エラストマーは、次に示すモノマーが組み込まれたものである；フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン及び任意にTFE；TFE及びペルフルオロ（メチルビニルエーテル）；テトラフルオロエチレン及びプロピレン。これらは全て、少量のいわゆるキュアースイト（cure site）モノマーを任意に含有することができる。即ち、キュアースイトモノマーが特に挙げられていなくても、キュアースイトモノマーを含有したフッ素化エラストマーは、上記に列挙されたエラストマー中に含まれる。

【0011】工程に最初に添加されるエラストマーは架橋されて（加硫されて）いてもいなくてもよいが、架橋されているのが好ましい。場合によっては、エラストマーはフッ素化オレフィン重合工程中に架橋されてもよい（多くのエラストマーは遊離基によって架橋することができる）し、フッ素化オレフィンが重合した後に架橋されてもよい。場合によっては、エラストマーは全く架橋されないこともあり得る。一つの好ましい態様においては、フッ素化オレフィン重合過程は、所望の最終製品の形と寸法に近い成形部品の形をした架橋エラストマー上で行われる。エラストマーの内部及び表面上でのフッ素化オレフィンの重合が、通常、そのエラストマー（部品）にある程度の容積増加をもたらすことは理解されるであろう。

【0012】重合過程の生成物は成形部品であることができる。成形部品は、「最終」成形部品、即ち、本質的に使用前に形や寸法に更に変更を加える必要がない部品であることもできる。また前成型品（preform）であることもできる。前成型品とは、必要な最終の形に近いかあるいは最終部品の成形するのに形に大きな変更を加える必要がない部品を意味する。前成型品は通常最終的な形を成形する前には架橋されない。例えば、前成型品は、円形断面の棒の形であることができ、それはある長さで切断され、輪に成形され、次いでOリングやシェブロンリングに成形（そして架橋）される。

【0013】フッ素化オレフィンとは、少なくとも1個のフッ素原子とオレフィン炭素-炭素2重結合を含有する化合物を意味する。フッ素化オレフィン中の少なくとも1個のフッ素原子がビニル型のフッ素原子である。即ち、炭素-炭素2重結合の炭素原子に結合していることが好ましい。有用なフッ素化オレフィンの例として、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）のようなフルフルオロ（アルキルビニルエーテル）、3, 3, 3-トリフルオロプロペン、フッ化ビニル、及びトリフルオロエチレンが挙げられる。これらのフッ素化オレフィンの中のいくつかは単独

重合することができるけれども、いくつかは、他のオレフィンが存在する場合に容易に共重合できるだけである。そのような関係は、当技術分野では既知であり、例えば、H. Mark, et al. Ed., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 16, John Wiley & Sons, New York, 1989, p. 577-648 を参照。好ましいフッ素化オレフィン（単独又は組み合わせ）は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）であり、THF、及び／又はTHFとクロロトリフルオロエチレンとの組み合わせ、及び／又はTHFとペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）との組み合わせが特に好ましい。より好ましい重合において、THFは単独で用いられて最終組成物中のフッ素化重合体としてのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を生成する。

【0014】他のフッ素化されていないオレフィンもまた1種以上のフッ素化オレフィンと共重合するために用いることができる。そのような共重合可能なオレフィンは、当技術分野では既知であり、例えば、H. Mark, et al. Ed., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 16, John Wiley & Sons, New York, 1989, p. 577-648 を参照。そのような有用なオレフィンの例としてエチレン及びプロピレンが挙げられる。

【0015】フッ素化オレフィン及び他のオレフィン（存在する場合に）の重合の結果得られる重合体は、エラストマーであっても、熱可塑性プラスチックであってもよいが、しかし熱可塑性プラスチックであるのが好ましい。それが熱可塑性プラスチックである場合は、熱可塑性フッ素化重合体単独で測定したときに約200℃以上の融点を有するのが好ましい。同じオレフィンのある組み合わせが、生成する重合体中のオレフィンのモル比に依存して、エラストマーでもあり得るし、熱可塑性プラスチックでもあり得る。

【0016】フッ素化オレフィン重合用の遊離基開始剤は、上記の方法で使用する対照に選ばれたオレフィンの重合に有用であるとして知られている遊離基開始剤である。そのような開始剤（そしてそれらが活性な開始剤である温度）は、当技術分野では既知であり、例えば、J. Brandrup, et al., Ed., Polymer Handbook, 3rd Ed., p. 11/1-11/65 参照。有用な種類の開始剤の例として過酸化ジアルキル、過酸化ジアルキル、アゾ化合物及びペル

オキシカーボネートが挙げられる。具体的な有用な開始剤の例としてペルフルオロ（過酸化プロピオニル）、HFP Oダイマー過酸化化合物(dimer peroxide)  $[CF_3CF_2CF_2CCF(CF_3)C(O)O-]$  及び過酸化ジイソブチリルが挙げられ、HFP Oダイマー過酸化化合物が好ましい。遊離基開始剤の使用量は、いくつかの場合に、特にエラストマー又はエラストマー中の不純物への連鎖移動が大規模に起こると予想される場合に、幾分より多い量の開始剤が有用であり得ることを除いては、そのようなフッ素化オレフィン重合において通常使用される量である。ある与えられた系に対する最適量は、最小量の実験によって決定することができる。

【0017】ある意味では、重合体組成物の製造方法は、遊離基開始剤をエラストマー中へ拡散させること、フッ素化オレフィン「そして他のオレフィン」をエラストマー中へ拡散させること、そして開始剤とオレフィンを、遊離基を生成させそして重合を引き起こすのに十分な温度に加熱することによって重合を遂行することの3段階とみなすことができる。高反応性の開始剤が使用される場合には、加熱は単に高温に暖めることを意味することができる。明らかに開始剤とオレフィンの両方が重合が起こる前にエラストマー中に存在しなければならぬ。しかし、開始剤とオレフィンの拡散は同時に進行しても別々でもよい。開始剤を最初に拡散させるのが好ましい。次いでオレフィンを、重合が開始する前か重合の開始と同時に拡散させる。

【0018】開始剤とオレフィンは拡散によってエラストマーの内部へ入っていくと考えられるが、本明細書における拡散の意味には、同時に起こり得る他の移行方法も含まれる。低分子量物質の重合体を通じての拡散は比較的遅いことはよく知られている。エラストマーの中へ入っていく開始剤及び／又はオレフィンの必要量を合理的な時間内に確保するために、エラストマーを膨潤させることができる溶剤又は液体である膨潤剤でエラストマーを膨潤させることが好ましいことが多い。好ましい膨潤剤は重合中に連鎖移動反応にあまり参加しない化合物である。そのような化合物の例として、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、ペルフルオロプロピル-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、2H, 3H-ペルフルオロペンタン及び1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンが挙げられる。膨潤剤が、比較的蒸発し易くて、所望の重合体組成物が製造された後容易に除去できることが好ましい。膨潤剤はまた、膨潤剤として作用し重合も行う1種以上のフッ素化オレフィンでもあり得る。これらの液体のフッ素化オレフィンは、遊離基開始剤をエラストマーの中へ拡散させるのを助けるために使用することができる。

【0019】エラストマー中に導入される膨潤剤の量は臨界的ではなく、典型的な有用な範囲は約400重量%までの膨潤剤である。他の事情が全て等しければ、通

常、エラストマー中に導入される膨潤剤の量が多ければ多いほど、より多くの新しく生成したフッ素化された重合体が最終重合体組成物中に存在するであろう。

【0020】エラストマーを溶剤で前もって膨潤させることの望ましさは、エラストマーの構造と添加剤の組み合わせに依存するであろう。T F E と ベ ル フ オロ (メチルビニルエーテル) の共重合体のようなクリーン(clean)な反応性の高い系に関しては溶剤による前もっての膨潤は屢々不必要であるけれども、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン及び任意に T F E の共重合体及びシリコーンゴムのようなより活性の小さい系においては、屢々、フッ素化プラスチックによる重量増加を増大させること又は重合を大気圧でそして高温で行うことを可能にすることのような目的のために、前もって膨潤させることが望ましい。ここに、他の事情が全て等しければ、通常、エラストマー中に導入される膨潤剤の量が多ければ多いほど、より多くの新しく生成したフッ素化された重合体が最終重合体組成物中に存在するであろう。膨潤は、重合してエラストマー中に存在するフッ素化された熱可塑性プラスチックの量を系統的に制御するために用いることができる。例えば、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の場合に、1時間後の膨潤度対溶剤組成物組成 (比較的非膨潤性の C F<sub>4</sub>, C F<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> O C F<sub>2</sub> H C F<sub>2</sub> と混合した C F<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> H C F<sub>2</sub> H C F<sub>2</sub> C F<sub>3</sub> で膨潤) を示すグラフをつくることができ、それによって膨潤の重量%を予測することが可能になる。また特定の組み合わせの重合条件下での重量%溶剤膨潤対重量% P T F E による重量増加を示す第二のグラフによって所望の組成物を再現性良く得ることができる。

【0021】通常固体又は液体である開始剤は、使用されるエラストマーに対する膨潤剤を溶剤とする溶液としてエラストマーに加えると便利である。これにより、開始剤を合理的な時間内に容易にエラストマー中に移行させることができるだけでなく、オレフィンの添加のためにそして場合によっては重合中にもエラストマーを膨潤させることができる。

【0022】オレフィンが液体である場合は、オレフィンを開始剤と同じ溶液中で加えることができ、開始剤と同時に、好ましくは殆どの開始剤及び/又はオレフィンがエラストマーの内部に入る前に重合が開始しないように十分な低温で、エラストマーの中へ拡散させることができる。あるいはまた、開始剤と液体オレフィンを順にエラストマー中へ拡散させることもできる。もう一つの手順では、重合は液体オレフィンがエラストマー中へ拡散しつづけているときに起こることも可能である。オレフィンが気体である場合には、(膨潤した) エラストマー中に開始剤を拡散させ、次いでその好ましくは膨潤したエラストマーを気体のオレフィンに曝しそれから又はその直後にエラストマーを加熱することによって重合を開始

させるのが好ましい。気体のオレフィンにエラストマーを曝しオレフィンをエラストマー中に拡散させることは重合の進行と平行して行うことが可能である。

【0023】気体のフッ素化された(又は他の) オレフィンに関して、拡散(おそらく重合しながら)段階において使用される圧力は、使用される個々のプロセスシステム及び最終重合体組成物中に求められる新しく生成するフッ素化された重合体の量の関数であろう。一般的には、最終生成物中に求められる新しいフッ素化重合体の量が多いほど圧力は高く、重合時間は長くなるべきである。しかし、開始剤濃度のような他の変数もこの結果に影響を与える可能性がある。

【0024】フッ素化オレフィンの重合は、袋の中で、例えば熱可塑性の又は熱硬化性の重合体から製造され強化性の繊維又は他の材料によって強化される場合もある袋の中で、行うのが便利である。その袋は、当然ながら、フッ素化モノマー及び溶剤(用いられる場合には)のような本発明の方法で用いられる物質に対して耐性がなければならず、それ故、好ましくはフッ素化された重合体から、より好ましくは熱可塑性のフッ素化重合体から製造される。その袋は、好ましくは膨張可能でありそして/又は透明であるべきである。フッ素化オレフィンは、気体の場合には、最初に一度に加えてもよく、消費(重合)されるにつれて連続的に又は間歇的に加えてもよい。袋の内部の圧力は、袋の圧力評価までの範囲で所望通りであり得る。都合のよい上限は約200 kPa (ゲージ)である。

【0025】本発明において製造される重合体組成物は、本質的に、フッ素化重合体[フッ素化オレフィンの重合によって製造された]と最初のエラストマーとの混合物である。ある例においてはこれらの2種の重合体は互いにグラフト化している。フッ素化された重合体は、エラストマーの表面に重合しているフッ素化重合体を除いては、大部分は、エラストマー中に良く分散しており、そして、熱可塑性重合体の厚い表面被覆物は、大部分は、比較的容易に機械的に例えば振とう、ダスター分(dusting)又は軽い研磨によって取り除くことができる。下層にある熱可塑性フッ素化重合体/エラストマー網状組織へ遷移する層である熱可塑性フッ素化重合体の最後の層は、取り除くのが困難で、屢々研磨による除去がそしていくつかの場合には下層にあるエラストマー基体の一部を取り除くことが必要となり得る。

【0026】エラストマー内部に堆積する熱可塑性フッ素化重合体の量は、最終用途、所望の物性変化の程度及びエラストマーのバルクの内部の熱可塑性フッ素化重合体の所望の濃度分布図に依存して、そしてすべてについて、必要な場合には、寸法を一定に保持することの重要性和バランスをとって、約0.1~100%の範囲で変化する。例えば、前もって成形した物体を比較的小ない寸法変化で表面摩擦を変更しようとする場合には、最終

の重合体組成物は約0.2~10重量%の熱可塑性フッ素化重合体を含有するのが好ましく、約0.5~3重量%の熱可塑性フッ素化重合体を含有するのがより好ましい。これらのパーセントは、最初のエラストマーと存在する新しく生成したフッ素化された重合体との合計量基準であり、存在する可能性のある充填剤、酸化剤、顔料、酸化防止剤を包含する。

【0027】熱可塑性フッ素化重合体の分布は、開始剤の拡散、溶剤の拡散、モノマーの拡散及び重合の複雑な相互作用によって決定されるので、その分布がエラストマーマトリックス全体に均一であることは希である。しかし、これらの拡散過程がエラストマーの表面から始まることを考えると、最終重合体組成物中のフッ素化された重合体の濃度は、エラストマーの表面又はその近くで最も高く表面からの距離が増加するにつれて減少すると予想される。実際、このことは多くの例において起こっているが一方、種々他の不均一な分布が観察されておりそこでは熱可塑性フッ素化重合体濃度における部分的な極大がエラストマーの表面よりかなり下部でも起こっている。実施例は多くの可能性を具体的に示している。興味あることには、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン（及びおそらくはTFE）共重合体[Viton（登録商標）]において表面より下部に分布しているPTFEは、示差走査熱重（DSC）分析において、PTFEに対する溶融転移がなく、そしていくつかの例ではエラストマー共重合体に対する変遷されたガラス転移が見られるので、微粉状ではなく分子的に分散していると見られる。実施例5FにおけるPTFEを37%含有するViton（登録商標）及び実施例1BにおけるPTFEを56%含有するシリコンゴムは、切断して断面を観察した際に、元のエラストマーと同一の外観を持っていた（内部にグレー又は白い斑点がない）が、これはDSCからのデータを補強するものである。

【0028】本明細書に記載している重合体組成物は、摩耗表面摩擦が低下しており、そのことによってシール又は他の物体と重合体が摩擦し合う場所に関して特に有用である。それらは、また、エラストマー部分が所定の場所にある他の物体に押しつけられなければならない静的な用途においても又有用である。それらは摩擦係数が低いのでより容易にシールできる。上記の用途の例としては、Oリング及びシェブロンリングのような軸シール、及び類の栓が挙げられる。

【0029】しかしながら、フッ素化された重合体の存在は、特にそれが高融点重合体の場合には、エラストマーの熱的性質を、単純に化学的又は物理的に熱に対してより安定にするることにより、改善することができ。例えば、消毒しなければならない多くのエラストマー部品があり、消毒工程の加熱段階で、エラストマー部品は互いに粘着する可能性がある。特にエラストマー部品の表面近くに存在する、少量のPTFEのような高融点の

フッ素化重合体が、そのような粘着を防止することができる。

【0030】フッ素化された重合体の存在は、また、エラストマーをより化学的に耐性を持たせること、例えばある液体中での膨潤を抑えることもできる。実施例はこの性質を具体的に示している。

【0031】実施例では、次の略語及び商品名が使用される。

【0032】Chemraz（登録商標）505部品、Greene, Tweed & Co., Detwiler Rd., Kulpville, PAより販売、主としてTFEとヘルフオロ（メチルビニルエーテル）の共重合体と考えられる。

【0033】Corian（登録商標）は、E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, U. S. A. から販売され、主として、アルミナ三水合物で充填したメタクリル酸メチル重合体。

【0034】Fluorel（登録商標）、3M Co., St. Paul, MN, U. S. A. から販売、フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレン及びおそらくはTFEの共重合体と考えられる。Greene, Tweed & Co., Detwiler Rd., Kulpville, PAから得られる、おそらくカーボンブラックで充填した部品。

【0035】Freon（登録商標）113-1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン。

【0036】Freon（登録商標）E1-CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, HFPOdP-[CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)(C=O)O-]、

Mylar（登録商標）ポリエステルフィルム、E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, U. S. A. から販売。

【0037】PTFE-ポリテトラフルオロエチレンRT又はrt-室温

Tedlar（登録商標）重合体、E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, U. S. A. から販売され、ポリフッ化ビニルである。

【0038】Viton（登録商標）フッ素化エラストマー、du Pont-Dow Elastomers, Wilmington, DE, U. S. A. から販売され、フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレン及びおそらくはTFEの共重合体である。McMaster-Carr Supply Co. New Brunswick NJ, U. S. A. から得られる、多分カーボンブラックで充填した部品。

【0039】実施例においては、全ての圧力はゲージ圧

である。特に指定のない限りここで使用された全てのエラストマーは前もって架橋されていた。

【0040】実施例においては、摩擦力は、Oリングを荷重をかけた楯の底に両面粘着テープを用いて取り付け、次いでその楯を磨いたステンレス鋼の表面を水平に引きずるのに必要な力を測定する方法によって測定した。ステンレス鋼の表面は、ASTM A686において必要とされている光輝鏡な仕上げを有する、5、1x15、2cm、18ゲージ、304又は302型ステンレス鋼プラーク(plaque)によって供給された。寸法5、1x5、1x1、3cmのCorian(登録商標)ブロックである楯は、滑り摩擦を測定しやすいレベルにまで増加させる目的で、0、45kgのおもりを上に載せた。Oリングの寸法は新しく生成したフッ素化重合体の含有量によって影響されるので、Oリングは、両面粘着テープを用いてCorian(登録商標)の楯に取り付けた。力は、90、7kg(200ポンド)の引っ張りロードセル及び試験片を水平に引っ張るために設計された50、8x15、2cmのプラットフォーム(platform)(2810-005型、摩擦係数取り付け治具、Instron Corp)を具備した1120シリーズInstron(登録商標)Test Frameを用いて測定した。楯は、Kevlar(登録商標)アラミド釣り糸と45、7cm(18インチ)ロードセルアダプターを用いてInstron(登録商標)ロードセルに取り付けた。ステンレス鋼の表面上での引っ張り(10、2cm、4インチ)を5、08cm/分(2インチ/分)で行った。データはコンピュータプログラムを用いて集めた。3種の数字が測定された：(1)最大の始動時の力、(2)安定した動きが達成された後5、08cm/分の安定した引きずり速度を維持するのに必要な平均の力、そして(3)楯がステンレス鋼の表面上を動く際の部分的な極大値と極小値の間の平均的な差。この部分的な極大値と極小値の差は、視覚的には、楯がステンレス鋼の表面上を動く際の一連の小さい急衝的な動きとして観察される。極大値と極小値の間の差が小さいほど、滑りがなめらかである、即ち摩擦がより安定している。

【0041】注意—これらの実験で使用される開始剤の多くは毒性である。重合体組成物は開始剤が完全に分解され揮発性の分解生成物が除去されるまで手で触れるべきではない。TFEは爆燃する火薬であり、弱い発ガン性物質の疑いがある。

【0042】

#### 【実施例】比較例 1

未処理のChemraz(登録商標)Oリングの中への不均一性のTFE重合

2個のChemraz(登録商標)505 Oリング(内径約25、4mm、外径32mm、厚さ3、2mm、重量約1、7g)(Greene, Tweed & C

o., Kulpsville, PA, USA)をFreon(登録商標)113で濯ぎそして空気乾燥した。それらをドライアイス上で冷却し、冷却した400mlオートクレーブに入れた。オートクレーブを真空にし10gのTFEを添加した。30~31℃で6時間加熱したところ管内の圧力が858kPaに上昇した。最後にオートクレーブを排気し、Oリングを回収した。Oリングは両方ともChemraz(登録商標)の内部から噴出している多数の不規則な吹き出物様の塊によって円形からひどく変形していた。Oリングの厚さは約3、38~3、58mmで不規則に変化していた。特に大きいPTFE粒子がChemraz(登録商標)内部に形成されていたところは、PTFEが表面に噴出して白化していた。所々でのPTFEの噴出を除いては、元のChemraz(登録商標)の黒い外観は保持されていた。重量増加は0、1~0、2gであった。これらのOリングは、もはや円形ではなく、平滑でもなく、至る所どころとしており、シールを製造するためには殆ど役に立たないであろう。

#### 20 【0043】実施例 1

相互貫入しているPTFEを含有するシリコンゴム、酸化鉄とシリカを顔料/充填剤として含有していると考えられる、架橋したポリ(ジメチルシロキサン)を用いた。下記の実施例1A~1Cに基づき、シリコンゴムマトリックス中へのTFEの重合は、シリコンが溶剤で前膨潤した場合に最大になると思われる。PTFE重合に先立って溶剤で完全に抽出した実施例1B及び1Dを抽出を行っていない実施例Aと比較すると、そのような抽出は、高水準のPTFE重合のために必要ではないことが明らかである。

#### 【0044】A. 洗浄した、膨潤していない、96%までのPTFEを含有するシリコンゴムブック

3枚の正方形の赤色シリコンゴムシートを、Freon(登録商標)113約250ml中にマグネチックターラーで攪拌しながら、4日間、一度Freon(登録商標)113を新鮮なものと交換して、浸せきした。真空下で一晩乾燥した後測定したところ、正方形のシートの大きさは、約2、5cmx2、5cmx1、61mmで、重量は平均1、5gであった。正方形のシートを、-15℃のHFPOダイマー-過酸化水素、即ち、[C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)(C=O)O-]、HFPOdPの約0、16モルFreon(登録商標)113溶液に15分間浸せきした。正方形のシートを、HFPOdP溶液から取り出し、短時間真空乾燥し、次いでドライアイス上で冷却し前もって冷却した400mlオートクレーブに移した。オートクレーブを真空にし10gのTFEで加圧し、27、6~32、3℃で4~5時間加熱し(TFE圧力が1、23~1、08MPa)、そして排気した。正方形のシリコンゴムシートの表面上に、非常に薄く、幾分まだらなPTFEのコーティン

グが見られた。明らかに線やかに付着しているP T F Eを割り落とした後、正方形のシートは開始時より平均して0.08g重量が増加しており、平均重量増加率は約6%であった。水の接触角は $114 \pm 3^\circ$ であった。n-ブチルアミン及びトルエンに浸せきした小片は膨潤し時間が経つと亀裂をえ入った。代表的結果は下記に記録してある。蛍光X線によって、試料の上側の表面におけるフッ素の濃度がP T F Eによる重量増加のみを基準に予測される濃度より高いことが見出された。この及び以後に出てくるシリコンゴム試料におけるP T F Eの高い表面濃度は、後に議論される電子顕微鏡の結果と一致する。シリコン試料は、P T F E含量が増加するにつれてより硬く、より剛くなった。この観察はショアD硬さ測定によって確認された。

【0045】接触角、水= $114 \pm 3^\circ$

重量増加率、室温、2時間、n-ブチルアミン=6.8%  
重量増加率、室温、168時間、n-ブチルアミン=5.3%ひどい亀裂

重量増加率、室温、2時間、トルエン=7.4%

蛍光X線: 31.7%F, 2.2.1%Si, 0.43% F e

ショアD硬さ、ASTM D2240: 25±1

B.膨潤させた、5.6%までのP T F Eを含有するシリコンゴムビック。Aと同じサイズに切断した、それぞれ平均約1.6gの3枚の正方形の赤色シリコンゴムシートを、Freon (登録商標) 113約250ml中にマグネチックスターラーで攪拌しながら、5日間、二度Freon (登録商標) 113を新鮮なものと交換して、浸せきした。短時間の空気乾燥後、3枚の正方形のシートは依然としてFreon (登録商標) 113で膨潤しているのが観察され、その重量は平均して4.3gであった。次いで正方形のシートを、-15°CのHFPOdPの約0.16モルFreon (登録商標) E1溶液に15分間浸せきした。正方形のシートをHFPOdP溶液から取り出し、短時間空気乾燥し、次いでドライアイス上で冷却し前もって冷却した400mlオートクレーブに移した。オートクレーブを真空にし2.5gのTFEで加圧し、32.3~31.0°Cに4~5時間加熱した(TFE圧力が1.11~0.75 MPa)。そして排気した。外皮状のP T F Eが表面に線やかに付着した3枚の正方形のシリコンゴムシートが得られた。線やかに付着したP T F Eをスパチュラですり落としたところ、正方形のシートは、最初のシリコンゴムに類似した全体として赤い外観(いくつかのP T F Eの白い痕跡を作った)を持っていた。真空乾燥後、それらの平均重量は約5.6%増加して2.5gに、平均寸法は約2.79cmx2.82cmx1.85~1.93mmになっていることが分かった。大きな重量増加と寸法変化にもかかわらず、はさみで切断すると、新しく現れた断面は、目視では、はっきりした灰色や白

色の斑点もなく最初のシリコンゴムと同一であった。

【0046】接触角、水= $114 \pm 3^\circ$

重量増加率、室温、2時間、n-ブチルアミン=2.1%  
重量増加率、室温、168時間、n-ブチルアミン=2.8%亀裂なし

重量増加率、室温、2時間、トルエン=2.5%

蛍光X線: 60.3%F, 0.64%Si, 0.17% F e

ショアD硬さ、ASTM D2240: 35±1

ここで製造された正方形のシートの中の一枚を断面で切断し、外皮状のP T F Eを落とした後電子顕微鏡で検査した。高いフッ素濃度が、明らかに全ての外皮状のP T F Eが除去されていない端の一部分において検出された。それ以外では、高い、そしてかなり均一に分布したフッ素含量が、シリカ粒子の存在又はフッ素化重合体の島のようにかたまりやすいという傾向に起因すると思われるいくつかの不規則さを伴って、試料全体にわたって観測された。フッ素、酸素及びシリコン地図を、ある小領域についてWDS法(波長分散型分光)で作成した際に、非常に少数の5~6μmの大きなシリカ粒子(高いSi及びO濃度、F検出せず)を、非常に少数の同じ大きさの面積の純粋のP T F E(高いF濃度、Si及びO検出せず)と共に観測することができた。軽いP T F E粒に加えて、より非常に微細な粒子もフッ素濃度地図に現れたが、これは装置上の所産であるかもしれない、又は真の分子混合の代わりの又はそれに加えてのシリコンマトリックス内部の非常に小さい島である可能性もある。

【0047】C. 洗浄しないで、膨潤させた、1.3%までのP T F Eを含有するシリコンゴムビック。約2.5cmx2.5cmx1.61mmで、平均重量が1.6gの3枚の正方形の赤色シリコンゴムシートを、広口瓶中で室温で1時間250mlのFreon (登録商標) 113と共にマグネチックスターラーで攪拌した。Freon (登録商標) 113で膨潤し、平均重量が約4.1gになった3枚の正方形のシートを-15°Cで15分間HFPOdPの約0.16モルFreon (登録商標) E1溶液に浸せきした。正方形のシートを、HFPOdP溶液から取り出し、短時間空気乾燥し、次いでドライアイス上で冷却し前もって冷却した400mlオートクレーブに移した。オートクレーブを真空にし2.5gのTFEで加圧し、41.9~39.6°Cで4~5時間加熱した。圧力は、加温中の2.3°Cで1.30MPaから最終時の7.86kPaまでの範囲であった。外皮状のP T F Eが表面に線やかに付着した3枚の正方形のシリコンゴムシートが得られた。正方形のシートの中の2枚の線やかに付着したP T F Eをスパチュラですり落としたところ、それらは、いくつかのP T F Eの白い痕跡以外は最初のシリコンゴムに類似した全体として赤い外観を持っていた。真空乾燥後、正方形のシートの平

【0048】C. 洗浄しないで、膨潤させた、1.3%までのP T F Eを含有するシリコンゴムビック。約2.5cmx2.5cmx1.61mmで、平均重量が1.6gの3枚の正方形の赤色シリコンゴムシートを、広口瓶中で室温で1時間250mlのFreon (登録商標) 113と共にマグネチックスターラーで攪拌した。Freon (登録商標) 113で膨潤し、平均重量が約4.1gになった3枚の正方形のシートを-15°Cで15分間HFPOdPの約0.16モルFreon (登録商標) E1溶液に浸せきした。正方形のシートを、HFPOdP溶液から取り出し、短時間空気乾燥し、次いでドライアイス上で冷却し前もって冷却した400mlオートクレーブに移した。オートクレーブを真空にし2.5gのTFEで加圧し、41.9~39.6°Cで4~5時間加熱した。圧力は、加温中の2.3°Cで1.30MPaから最終時の7.86kPaまでの範囲であった。外皮状のP T F Eが表面に線やかに付着した3枚の正方形のシリコンゴムシートが得られた。正方形のシートの中の2枚の線やかに付着したP T F Eをスパチュラですり落としたところ、それらは、いくつかのP T F Eの白い痕跡以外は最初のシリコンゴムに類似した全体として赤い外観を持っていた。真空乾燥後、正方形のシートの平

【0049】C. 洗浄しないで、膨潤させた、1.3%までのP T F Eを含有するシリコンゴムビック。約2.5cmx2.5cmx1.61mmで、平均重量が1.6gの3枚の正方形の赤色シリコンゴムシートを、広口瓶中で室温で1時間250mlのFreon (登録商標) 113と共にマグネチックスターラーで攪拌した。Freon (登録商標) 113で膨潤し、平均重量が約4.1gになった3枚の正方形のシートを-15°Cで15分間HFPOdPの約0.16モルFreon (登録商標) E1溶液に浸せきした。正方形のシートを、HFPOdP溶液から取り出し、短時間空気乾燥し、次いでドライアイス上で冷却し前もって冷却した400mlオートクレーブに移した。オートクレーブを真空にし2.5gのTFEで加圧し、41.9~39.6°Cで4~5時間加熱した。圧力は、加温中の2.3°Cで1.30MPaから最終時の7.86kPaまでの範囲であった。外皮状のP T F Eが表面に線やかに付着した3枚の正方形のシリコンゴムシートが得られた。正方形のシートの中の2枚の線やかに付着したP T F Eをスパチュラですり落としたところ、それらは、いくつかのP T F Eの白い痕跡以外は最初のシリコンゴムに類似した全体として赤い外観を持っていた。真空乾燥後、正方形のシートの平

【0050】C. 洗浄しないで、膨潤させた、1.3%までのP T F Eを含有するシリコンゴムビック。約2.5cmx2.5cmx1.61mmで、平均重量が1.6gの3枚の正方形の赤色シリコンゴムシートを、広口瓶中で室温で1時間250mlのFreon (登録商標) 113と共にマグネチックスターラーで攪拌した。Freon (登録商標) 113で膨潤し、平均重量が約4.1gになった3枚の正方形のシートを-15°Cで15分間HFPOdPの約0.16モルFreon (登録商標) E1溶液に浸せきした。正方形のシートを、HFPOdP溶液から取り出し、短時間空気乾燥し、次いでドライアイス上で冷却し前もって冷却した400mlオートクレーブに移した。オートクレーブを真空にし2.5gのTFEで加圧し、41.9~39.6°Cで4~5時間加熱した。圧力は、加温中の2.3°Cで1.30MPaから最終時の7.86kPaまでの範囲であった。外皮状のP T F Eが表面に線やかに付着した3枚の正方形のシリコンゴムシートが得られた。正方形のシートの中の2枚の線やかに付着したP T F Eをスパチュラですり落としたところ、それらは、いくつかのP T F Eの白い痕跡以外は最初のシリコンゴムに類似した全体として赤い外観を持っていた。真空乾燥後、正方形のシートの平

【0051】C. 洗浄しないで、膨潤させた、1.3%までのP T F Eを含有するシリコンゴムビック。約2.5cmx2.5cmx1.61mmで、平均重量が1.6gの3枚の正方形の赤色シリコンゴムシートを、広口瓶中で室温で1時間250mlのFreon (登録商標) 113と共にマグネチックスターラーで攪拌した。Freon (登録商標) 113で膨潤し、平均重量が約4.1gになった3枚の正方形のシートを-15°Cで15分間HFPOdPの約0.16モルFreon (登録商標) E1溶液に浸せきした。正方形のシートを、HFPOdP溶液から取り出し、短時間空気乾燥し、次いでドライアイス上で冷却し前もって冷却した400mlオートクレーブに移した。オートクレーブを真空にし2.5gのTFEで加圧し、41.9~39.6°Cで4~5時間加熱した。圧力は、加温中の2.3°Cで1.30MPaから最終時の7.86kPaまでの範囲であった。外皮状のP T F Eが表面に線やかに付着した3枚の正方形のシリコンゴムシートが得られた。正方形のシートの中の2枚の線やかに付着したP T F Eをスパチュラですり落としたところ、それらは、いくつかのP T F Eの白い痕跡以外は最初のシリコンゴムに類似した全体として赤い外観を持っていた。真空乾燥後、正方形のシートの平

【0052】C. 洗浄しないで、膨潤させた、1.3%までのP T F Eを含有するシリコンゴムビック。約2.5cmx2.5cmx1.61mmで、平均重量が1.6gの3枚の正方形の赤色シリコンゴムシートを、広口瓶中で室温で1時間250mlのFreon (登録商標) 113と共にマグネチックスターラーで攪拌した。Freon (登録商標) 113で膨潤し、平均重量が約4.1gになった3枚の正方形のシートを-15°Cで15分間HFPOdPの約0.16モルFreon (登録商標) E1溶液に浸せきした。正方形のシートを、HFPOdP溶液から取り出し、短時間空気乾燥し、次いでドライアイス上で冷却し前もって冷却した400mlオートクレーブに移した。オートクレーブを真空にし2.5gのTFEで加圧し、41.9~39.6°Cで4~5時間加熱した。圧力は、加温中の2.3°Cで1.30MPaから最終時の7.86kPaまでの範囲であった。外皮状のP T F Eが表面に線やかに付着した3枚の正方形のシリコンゴムシートが得られた。正方形のシートの中の2枚の線やかに付着したP T F Eをスパチュラですり落としたところ、それらは、いくつかのP T F Eの白い痕跡以外は最初のシリコンゴムに類似した全体として赤い外観を持っていた。真空乾燥後、正方形のシートの平

均重量は13%増加して1.8gになり、平均寸法は約2.69cm×2.69cm×1.63~1.70mmに増加していることが分かった。

【0048】接触角、 $H_2O = 119^\circ / -1^\circ$

重量増加率、室温、2時間、n-ブチルアミン=62%

重量増加率、室温、168時間、n-ブチルアミン=25%ひどい亀裂

重量増加率、室温、2時間、トルエン=64%

蛍光X線：40.5%F、16.5%Si、0.40%Fe

ショアーD硬さ、ASTM D2240:28±1

皮状のPTFEが付着したままの残りのシリコン正方形シートを断面で切断し電子顕微鏡で検査した。断面をEDS(エネルギー分散型分析)法で走査する際に比フッ素濃度を測定した。非常に高いフッ素濃度が、シリコンゴムの両側に付着した純粋の皮状のPTFEが走査される際に観測された。境界面をシリコンゴムの方へ横切ると比フッ素濃度は、約90%急落し、それから再びゴムの中央に向かって約2倍増加した。フッ素、酸素及びシリコン地図をある小領域についてWDS法(波長分散型分析)法で作成した際に、非常に少数の5~6μmの大きさのシリカ粒子(高いSi及びO濃度、F検出せず)を、非常に少数の同じ大きさの面積の純粋のPTFE(高いF濃度、Si及びO検出せず)と共に観測することができた。粗いPTFE粒子に加えて、より非常に微細な粒子もフッ素濃度地図に現れたが、これは装置上の所産であるかもしれない。又は真の分子混合の代わりの又はそれに加えてのシリコンゴムマトリックス内部の非常に小さい島である可能性もある。もし実際にあるものであれば粒子サイズは上記の試料1.Cにおけるより細かいサイズであると思われる。

【0049】D. 洗浄したシリコンゴムの対照実験。  
2.54cm平方のシリコンゴスを、Freon(登録商標)113約250ml中に、マグネチックスターラーで攪拌しながら、6日間、四度Freon(登録商標)113を新鮮なものと交換して、浸せさせた。窒素下で完全に乾燥した後に、正方形のシートは、重量が1.5gであり、大きさは2.54cm×2.54cm×1.59mmであった。

【0050】接触角、 $H_2O = 96^\circ / -2^\circ$

蛍光X線：0.41%F、19.9%Si、0.35%Fe

ショアーD硬さ、ASTM D2240:25±1

E. 非処理シリコンゴム対照実験。全く何の処理も施されていない2.54cm平方の出発物質のシリコンゴスを、数種の同じ分析にかけた。この正方形のシート

の大きさは大きさは2.54cm×2.54cm×1.61mmであり、重量が1.6gであった。

【0051】接触角、 $H_2O = 90^\circ / -1^\circ$

重量増加率、室温、2時間、n-ブチルアミン=84%

重量増加率、室温、168時間、n-ブチルアミン=230%ひどい亀裂

重量増加率、室温、2時間、トルエン=81%

蛍光X線：18.8%Si、0.34%Fe

ショアーD硬さ、ASTM D2240:23±3

- 10 PTFEを最も多く取り込む重合体(実施例1B、56重量%)は、Freon(登録商標)113で、洗浄及び元の重量の約2.7倍までの前膨潤の両方を行った重合体であった。PTFEの取り込みが中間であった重合体(実施例1C、13重量%)の場合は、Freon(登録商標)113で元の重量の約2.8倍まで前膨潤したが、洗浄は行わなかった。そして、PTFEの取り込みが最も少なかった重合体では、洗浄を行ったが、前膨潤を行わなかった。種々の処理方法及び条件の間で、種々な用途のためにPTFEの重量%とおそらくはシリコンゴム内部でのその分布を設計することが可能であろう。

【0052】PTFE含量が増加するにつれて、シリコンゴム試料は水で濡れにくくなり、より硬くなりそして溶剤による膨潤や劣化を受けにくくなる。本発明においてシリコンゴム中で重合したPTFEは、おそらく充填剤兼剛性化剤として二重の効果を発揮することができであろう。

【0053】F. PTFE/シリコンゴムのDSC分析。示差走査熱分析法(DSC)が、実施例1A、B、及びCのシリコンの正方形のシートを、新しい、処理を受けないシリコンゴムの正方形のシートと比較するために用いられた。それぞれの場合において、正方形のシートから皮を薄切りにするに剃刀の刃を用いた。

- 30 次ので表皮部分とその結果得られる内部の核を別々にDSC分析にかけた。全ての試料に2種類の加熱を行った。第一の加熱は、窒素下10°C/分で-150°C~100°Cの加熱で、シリコンゴスを劣化することなく標準の熱履歴を持たせるために用いられた。第二の加熱は、窒素下10°C/分で-150°C~500°Cの加熱で、下記の表に関するデータ、試料のシリコンゴム部分に関してはガラス転移温度T<sub>g</sub>、試料中に埋め込まれているPTFEの微結晶に関しては融点T<sub>m</sub>、を探索するために用いられた。結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

シリコン 試料	Wt. % PTFE	表 皮		内 部 核	
		シリコンTg	PTFE Tm	シリコンTg	PTFE Tm
処理せず	なし	-108°C	—	-168°C	—
実施例 1A	6%	-101°C	323°C 1.9 J/g	-167°C	N.D.
実施例 1C	13%	-109°C	324°C 5.2 J/g	N.D.	325°C 12 J/g
実施例 1B	36%	-113°C	328°C 20 J/g	-98°C	329°C 20 J/g
N.D. 検出せず J/g 融解熱、ジュール/g					

【0055】6〜37重量%のPTFEを含有するシリコンゴム正方形シートを試験した。重合直後の純粋なPTFEは70ジュール/gを超える融解吸熱を有することを考えると、4個の試料は全て、検出可能なPTFE融解吸熱を示すのに十分なPTFEを含有している。実際全ての表皮部分が、323〜328°Cの間の典型的なPTFEの融解吸熱を示したが、一方融解熱量は、同じ組成の機械的に混合したPTFE/シリコンゴム混合物から予想されるより常に小さかった。6重量%のPTFEを含有するシリコン試料1Aは、表皮部分中のPTFEに関して非常に弱い融解吸熱を示したが核部分に関しては融解吸熱は検出できなかった。13重量%のPTFEを含有する実施例1Cは、表皮部分と核部分の両方においてPTFEの融点を示している。この試料の核部分において表面近傍の約2倍の量のPTFEが見出された前述の電子顕微鏡測定と一致して、PTFEの融解熱量は核部分において表皮部分の約2倍である。56重量%のPTFEを含有する実施例1Bもまた、表皮部分と核部分の両方においてPTFEの融点を示している。この試料の表皮部分と核部分においてほぼ等しい量のPTFEが見出された前述の電子顕微鏡測定と一致して、PTFEの融解熱量はそれぞれに対して約20 J/gである。

#### 【0056】実施例 2

##### PTFEを含有した赤色シリコンゴム

##### PTFEがシリコンに貫入したこと物理的証拠 粘着性及び熱安定性に対する効果

顔料/充填剤として酸化鉄とシリカを含有していると考えられる、架橋したポリ(ジメチルシロキサン)を使用した。

【0057】A. 網目構造物の製造、86%PTFE重量増加。2.5cm×2.5cm×1.52mm厚さで平均重量1.55gの4枚の赤色のシリコンゴムの正方形シートをFreon（登録商標）113中に室温で65時間浸せきし、平均重量を4.85gに増加させた。膨潤した正方形のシートを、-15°CのHFPOdPの0.16モルCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>溶液に15分間浸せきした。4枚の正方形のシートを前もって冷却した400mlステンレス鋼オートクレーブに入れた。

そのオートクレーブを冷却し、真空にし、TFE25gで満たし、そして攪拌しながら30°Cで4時間加熱し、この間管中のTFE圧は最高の加熱中の8°C、924kPaから反応の最後の30°C、393kPaに低下した。外皮状の白色のPTFEが付着したシリコンゴムの正方形のシートが得られ、平均重量は管からの取り出し直後で3.38gでありそして真空乾燥後では3.07gであった。白色の外皮はスパチュラで容易に除去され、元の赤色のシリコンゴムの正方形シートが表面にいくつもの白い斑点をもった状態を得られた（平均重量は2.88gで、平均重量増加は86%であった）。正方形シートは、もはや完全な平面ではなくその大きさは約2.8cm×2.8cm×1.91〜2.03mm厚さである。

【0058】B. PTFEがシリコンに貫入したこと物理的証拠。重量が2.9788gの、実施例2Aで製造したシリコンゴムの正方形のシートを、ゴムの上層を除去する目的で濡れたBrillo（登録商標）スクラッピングパッド（scrubbingpad）で約5分間強力に研磨した。その正方形のシートを、水、アセトン、Freon（登録商標）113で濯ぎそして真空乾燥した。その重量は2.9223gになっており、表面は鈍い赤/灰色の外観であり、そして水は接触角123°Cで表面に数珠玉になった。

【0059】C. 粘着性及び熱安定性に対する効果。上記のAで製造した3枚の正方形のシートを、互いに積み重ね、ついで2枚の顕微鏡用のガラススライドの間に挟み上に約120gのおもりを載せた。その組立一式を次いで窒素下でオーブンに入れ、2〜3時間加熱し、取り出し、そして検査した。220°Cになったときシリコンゴムの間に、はっきりとした、しかし弱い結合が、観察された。360°Cまでに、いくつかの正方形のシートの間の離れた点において強い結合が認められたが、しかしそれらは依然として完全に引き離すことができそして依然として強く柔軟であった。

【0060】3枚の非処理の、PTFEを含有しない元のシリコンゴム正方形シートを用いて、同じオーブン中で同時に対照実験を行った。360°Cまでに、これらの正方形シートは、非常に強く互いに粘着し、引き離す

ためにはいくらかゴムを引き裂くことが必要であった。PTFEを含有する正方形シートと異なり、処理を施さないシリコンゴム正方形シートは、脆く、殆ど強度を示さず、曲げるとくだけてしまった。

#### 【0061】実施例 3

PTFEを含有したシリコンゴム

高分子量開始剤はPTFE分布に影響し得る

顔料/充填剤として酸化鉄とシリカを含有していると考えられる、架橋したポリ(ジメチルシロキサン)を使用した。1.50~1.55mm厚さで平均重量1.2632gの2枚の赤色のシリコンゴムの正方形シートをFreon(登録商標)113中に室温で一晩浸せし、平均重量を3.9480gに増加させた。影潤した正方形のシートを、HFPOオリゴマー過酸化化物、 $[CF_3CF_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_{11.3}CF(CF_3)(C=O)O-]_n$ の0.04M Freon(登録商標)113溶液に-15℃で15分間浸せし。2枚の正方形のシートを前もって冷却した400mlステンレス鋼オートクレーブに入れた。そのオートクレーブを冷却し、真空にし、TFE25gで満たし、そして攪拌しながら30℃で4時間加熱し、この間管中のTFE圧は最高の加熱中の15℃、92.4kPaから反応の最後の30℃、296kPaに低下した。シリコンゴムの正方形のシートの平均重量は管からの取り出し直後で3.0929gであり奇妙なフィブリル様の外観を持った外皮状の白色のPTFEが付着していた。真空乾燥後では平均重量は2.3429gに減少し、緩く付着したPTFEをスパチュラでこすり落とした後は1.9751gに減少した。

【0062】容易に除去され、元の赤色のシリコンゴムの正方形シートが表面にいくつかの白い斑点をもった状態で得られた(平均重量は2.88gで、平均重量増加は8%であった)。正方形シートは、もはや完全な平面ではなくその大きさは約2.8cmx2.8cmx1.91~2.03mm厚さである。シリコンゴムの正方形シートの端に存在するPTFE堆積物はなお大きく、そして、PTFE末端堆積物ではなくシリコンゴムに起こる引き裂きを伴うほど強力に行くことによって\*

磨いた銅板に対する摺動性(sliding

対照実験の目的で、処理を施していないシリコンOリングを同一の摺動力測定にかけた。

磨いた銅板に対する摺動力:

#### 実施例 5

PTFEを含有するViton(登録商標)フッ素化エラストマー

A. 処理を施していない対照Viton(登録商標)(E89900-37)。#214Viton(登録商標)フッ素化エラストマーOリング(McMaste

本のみ除去できた。末端でないところではシリコンの正方形シートは、厚さが1.52~1.57mmであり、元の試料によく似た弾力性のある感触を有していた。

【0063】その試料を断面で切断し、エネルギー分散法でフッ素を分析した。比フッ素濃度における鋭い山が、両方の表面のところに現れた。フッ素の多い層の深さは約7μmであった。開始剤は混合オリゴマーである。重合度の低いオリゴマーはシリコンゴムに容易に侵入しバルク全体で開始反応を行い、一方開始剤の中の重合度の高いオリゴマーはシリコンゴムへの侵入が乏しくそれによる重合開始を最も上部の表面に限定すると推測される。

#### 【0064】実施例 4

相互貫入しているPTFEを含有するシリコンゴムOリング

低減された滑り摩擦

平均重量が1.1705gの2個の#214赤色シリコンゴムOリング(McMaster-Carr Supply Company, P. O. Box 440, New Brunswick, NJ, #9396K35から入手)をFreon(登録商標)113中に室温で1時間浸せし、平均重量を2.799gに増加させた。影潤したOリングを、HFPOオリゴマー過酸化化物、 $[CF_3CF_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_{11.3}CF(CF_3)(C=O)O-]_n$ の0.17M Freon(登録商標)113溶液に-15℃で15分間浸せし、次いで前もって冷却した400mlステンレス鋼オートクレーブに入れた。そのオートクレーブを冷却し、真空にし、TFE25gで満たし、そして攪拌しながら40℃で4時間加熱し、この間管中のTFE圧は最高の加熱中の7℃、1.20MPaから反応の最後の40℃、572kPaに低下した。Oリングの平均重量は管からの取り出し直後で1.5687gであり外皮状の白色のPTFEが付着していた。真空乾燥後では平均重量は1.4648gに減少し、緩く付着したPTFEをスパチュラでこすり落とした後は2.3%重量増加の1.197gに減少した。

【0065】

起動時 0.12kg  
平均 0.068kg

※【0066】

起動時 0.52kg  
平均 0.54kg

r-Carr Supply Company, P. O. Box 440, New Brunswick, NJ, #9396K35から入手)を何らの処理も施さずに試験した。

【0067】

磨いた銅板に対する摺動力:

対照実験の目的で、#214 Viton (登録商標) O-リングを、湿ったBrillio (登録商標) パッド(pad)で約5~10分間磨き、0.003g摩耗させ、そ

磨いた銅板に対する摺動力:

B. Viton (登録商標) の開始剤溶液への短時間の浸せき、0.8%重量増加。平均重量が1個につき1.6473gである5個の#214 Viton (登録商標) O-リングを、Freon (登録商標) 113で濯ぎ一晚空気乾燥した。HFPOdPの約0.16モルC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>溶液に-15℃で5分間浸せきした後それらのO-リングを短時間空気乾燥し、ドライアイス上で冷却し、そして前もって冷却した400mlオートクレーブに入れた。オートクレーブを真空中にし、TFE15gを入れ、振とうし、そして30℃で約※20

磨いた銅板に対する摺動力:

O-リングの中の1個を、湿ったBrillio (登録商標) パッドで約5~10分間磨き、0.008g摩耗させ、

磨いた銅板に対する摺動力:

C. Viton (登録商標) の開始剤溶液への短時間の浸せき、1.7%重量増加。平均重量が1個につき1.6363gである5個の#214 Viton (登録商標) O-リングを、Freon (登録商標) 113で濯ぎ一晚空気乾燥した。HFPOdPの約0.18モルC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>溶液に-15℃で1分間浸せきした後それらのO-リングを短時間空気乾燥し、ドライアイス上で冷却し、そして前もって冷却した400mlオートクレーブに入れた。そのオートクレーブを真空中にし、TFE15gを入れた。30℃に加熱すると発熱して一時的に67℃迄上昇したが、約4時間の全反応☆40

磨いた銅板に対する摺動力:

O-リングの中の1個を、湿ったBrillio (登録商標) パッドで約5~10分間磨き、0.02g摩耗させ、

磨いた銅板に対する摺動力:

起動時 0.56kg  
平均 0.59kg  
ピークの平均 0.61kg  
谷の平均 0.51kg

※して再び摩擦測定を行った。

【0068】

起動時 0.44kg  
平均 0.56kg  
ピークの平均 0.57kg

※4時間加熱した。オートクレーブから取り出した直後、O-リングには白色のPTFEの粉が軽く付着しているように見え、平均重量は1個につき1.7397gであった。真空中でO-リング中の揮発性物質を取り除き、そして緩やかに付着しているPTFEをこすり落とした。それらの表面はまだらの黒/白であり、平均重量は1.6598gで、0.8%の重量増加に相当した。銅板に対する摺動力は処理を施していない対照Viton (登録商標) の約1/6であった。

【0069】

起動時 0.16kg  
平均 0.089kg  
ピークの平均 0.092kg  
谷の平均 0.087kg

★せ、そして再び摩擦測定を行った。

【0070】

起動時 0.27kg  
平均 0.23kg  
ピークの平均 0.23kg

30☆時間の後はオートクレーブは結局低下して30℃、69kPaに落ち着いた。O-リングには、管からの取り出し直後では、白色のPTFEが外皮状に付着しており、平均重量は1個当たり2.86gであった。真空中でO-リング中の揮発性物質を取り除き、そして緩やかに付着しているPTFEをこすり落とした。それらの表面は黒/白のまだらであり、平均重量は1.664gで、1.7%の重量増加に相当した。銅板に対する摺動力は処理を施していない対照Viton (登録商標) の約1/13であった。

【0071】

起動時 0.075kg  
平均 0.043kg  
ピークの平均 0.045kg  
谷の平均 0.040kg

◆せ、そして再び摩擦測定を行った。

【0072】

起動時 0.24kg  
平均 0.17kg  
ピークの平均 0.18kg  
谷の平均 0.16kg

※にはオートクレーブは結局低下して30℃、345 kPaに落ち着いた。O-リングには、管からの取り出し直後は、外皮状の白色のPTFEが付着しており、平均重量は1個当たり3.18gであった。真空中でO-リング中の揮発性物質を取り除き、そして緩やかに付着しているPTFEをこすり落とした。それらの表面は黒/優勢白のままだらであり、平均重量は1.73gで、5%の重量増加に相当した。銅板に対する摺動力は、処理を施していない対照Viton（登録商標）の約1/12であった。

起動時 0.080 kg

平均 0.047 kg

ピークの平均 0.049 kg

谷の平均 0.046 kg

※せ、そして再び摩擦測定を行った。

[0074]

起動時 0.47 kg

平均 0.49 kg

ピークの平均 0.47 kg

谷の平均 0.45 kg

★この間圧力は、1. 28 MPa から 89.3 kPa に低下した。オートクレーブからの取り出し直後では、オリングの表面は繊維状の白色の PTFE で薄くコーティングされているように見えた。真空中でオリング中の揮発性物質を取り除き、そして緩やかに付着している重合体をこすり落とした。それぞれの表面は、優劣な灰色/白色のままだらであり、平均重量は 2.01 g で 2.2% の平均重量増加に相当していた。オリングの重合体は、処理の前/後のオリングに比較してかなり剛性が大きくなっていた。

【0075】銅板に対する摺動力は、処理を施していない対照Viton（登録商標）の約1/15であった。

【0076】

起動時 0.068 kg

平均 0.039 kg

ピークの平均 0.041 kg

谷の平均 0.037 kg

0☆せ、そして再び摩擦測定を行った。

【0077】

起動時 0.059 kg

平均 0.023 kg

ピークの平均 0.027 kg

谷の平均 0.0

CF<sub>3</sub>に浸せきし、著しく膨潤させ平均重量を2.30gに増加させた。O-リングを、純粋なCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>からHFPOdPの約0.16モルCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>溶液に移し、更に-15℃で15分間浸せきしておいた。これらのO-リングを短時

磨いた鋼板に対する摺動力：

○リングの中の1個を、湿ったBrillo（登録商標）パッドで約5～10分開磨き。0.07g摩耗さ ※

磨いた鋼板に対する摺動力：

E. Viton (登録商標) の、最初に CF<sub>3</sub>CFHCFCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 中の配置、次いで開始剤溶液への短時間の浸せき、2.2%重量増加、平均重量が1個につき 1.6 gである5個の214 Viton (登録商標) O-リングを、室温で1時間 CF<sub>3</sub>CFHCFCFCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> に浸せきし、平均重量を 1.77 gに増加させた。O-リングを、純粋な CF<sub>3</sub>CFHCFCFCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> から HFPOdP の約 0.16 モル CF<sub>3</sub>CFHCFCFCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 溶液に移し、更に -15°C で15分間浸せきしておいた。これらのO-リングを短時間空気乾燥し (平均重量が 1.78 gになった)、ドライアイス上で冷却し、そして前もって冷却した 400 ml オートクレープに入れた。オートクレープを真空にし、TFE 15 gを入れ、振とうし、そして 30°C で約4時間加熱し、★

磨いた鋼板に対する摺動力：

○リングの中の1個を、湿ったBrillo（登録商標）パッドで約5～10分間磨き、0.05g摩耗さ ☆

磨いた鋼板に対する摺動力：

F. Viton (登録商標) の、最初に CF<sub>3</sub>CFHC  
FHCFCF<sub>3</sub> 中での膨潤、次いで開始刻溶液への短時  
間の浸せき、37%重量増加。平均重量が1個につき  
1.65gである5個の#214Viton (登録商  
標) O-リングを、室温で一晩CF<sub>3</sub>CFHCFCF<sub>3</sub>、

5

間空気を乾燥し、ドライアイス上で冷却し、そして前もって冷却した400mlオートクレーブに入れた。オートクレーブを真空中にし、TFE 25gを入れ、振とうし、そして30℃に加熱した。加温中に発熱が起こってオートクレーブが1.74MPaで44℃になった9分後、オートクレーブの圧力が42℃で1.09MPaに低下した。そしてオートクレーブを排気した。オートクレーブからの取り出し直後では、Oリングの表面は大部分が黒でありViton (登録商標) 内部のPTFEの生成が最小である事を示唆するように見えた。しかし、0.08

磨いた鋼板に対する摺動力:

Oリングの中の1個を、湿ったBrillio (登録商標) パッドで約5〜10分間磨き、0.008g 摩耗さ※

磨いた鋼板に対する摺動力:

上記の結果は、1.7重量%という少ない含量のPTFEで、摩擦低下効果の大部分を達成することができることを示している。最速のPTFE含量は、重合条件がモルホロジー(morphology)及びPTFEがゴムの最上層に堆積する量とゴムのバルク内部に生成する量の比に影響を与えるので、おそらく具体的な重合条件と共に変化するであろう。

【0080】試験されたそれぞれのOリングを湿ったBrillio (登録商標) パッドで約5〜10分間研磨する効果もまた明らかである。PTFEによってもたらされる摩擦の低下は、5重量%以下のPTFEを含有するOリングの場合には大きく失われるが、22重量%以上のPTFEを含有するOリングの場合には大きく保持されている。5重量%のPTFEを含有するOリングが、0.8%及び1.7%のみのPTFEを含有するOリングよりも強い影響を受けたという影響のあり方は、表面対基体のPTFE分布が重要な役割を果たすという考えと一致している。

【0081】G. 電子顕微鏡によるフッ素の分布。電子顕微鏡によって観測されるフッ素の分布は上で観測した摩擦に対する効果と矛盾しない。38重量%のPTFEを含んだViton (登録商標) Oリングを横断面に切断し、電子顕微鏡によってエネルギー分散法でフッ素分布を測定した。比フッ素濃度は、Oリングの内部に向かって確実に減少している (図1) けれども、フッ素

\* Oリング中の揮発性物質を真空中で取り除き、そして少量の緩やかに付着している重合体をこすり落とした後に、それらの平均重量は2.26gであり、37%の重量増加に相当する事が見出された。大きな重量増加にもかかわらず、剃刀で切断したとき新しく生成した断面は、外観上、手を加えていないViton (登録商標) と同一であり、明確なグレーや白の斑点は見られなかった。鋼板に対する摺動力は、処理を施していない対照Viton (登録商標) の約1/12であった。

【0078】

起動時 0.226kg  
平均 0.050kg  
ピークの平均 0.052kg  
谷の平均 0.049kg

※、そして再び摩擦測定を行った。

【0079】

起動時 0.077kg  
平均 0.027kg  
ピークの平均 0.032kg  
谷の平均 0.027kg

濃度の減少は非常に緩やかなので表面研磨が摩擦特性に直接の影響を持たないと思われる。

【0082】0.8重量%のPTFEを含んだViton (登録商標) Oリングを横断面に切断し、電子顕微鏡によってエネルギー分散法でフッ素分布を測定した。表面のフッ素濃度はバルクと区別がつかなかった。

【0083】H. 相互貫入網目構造に関するDSCの証拠。PTFE/Viton (登録商標)、実施例5C、D、E及びFのOリングを新しい、処理を施していないViton (登録商標) Oリングと比較するためにDSCを用いた。各々の場合においてOリングの外皮を薄片状に切るために剃刀の刃を用いた。次いで表皮部分とその結果得られる内部の核を別々にDSC分析にかけた。全ての試料に2種類の加熱を行った。第一の加熱は、窒素下10℃/分で-150℃〜100℃の加熱で、Viton (登録商標) を劣化することなく標準の熱履歴を持たせるために用いられた。第二の加熱は、窒素下10℃/分で-150℃〜500℃の加熱で、下記の表2に関するデータ、OリングのViton (登録商標) 部分に関してはガラス転移温度Tg、Viton (登録商標) 中に埋め込まれているPTFEの微結晶品に関しては融点Tm、を探索するために用いられた。

【0084】

【表2】

O-リング 試料	Wt. % PTFE	表 2		内層核	
		Viton® Tg	PTFE Tm	Viton® Tg	PTFE Tm
処理せず	なし	-18°C	N.D.	-18°C	N.D.
実施例 3.C	1.70%	-18°C	335°C 2.5 J/g	-17°C	N.D.
実施例 3.D	5	-17°C	332°C 2.0 J/g	-17°C	N.D.
実施例 3.E	22%	N.D.	332°C 2.1 J/g	-6°C	N.D.
実施例 3.F	37%	-34°C	327°C 9.3 J/g	-33°C	N.D.

N.D. 検出せず

J/g DSC 溶解熱、ジュール/g

【0085】1. 7〜37重量%のPTFEを含有するViton（登録商標）O-リングを試験した。重合直後の純粋なPTFEは70ジュール/gを超える融解吸熱を有することを考えると、4個の試料は全て、検出可能なPTFE融解吸熱を示すのに十分なPTFEを含有している。実際全ての表皮部分試料が、323〜328°Cの間の典型的なPTFEの融解吸熱を示したが、一方融解熱量は、同じ組成の機械的なPTFE/Viton（登録商標）混合物から予想されるより常に小さかった。対照的に、核部分試料はいずれも検出可能なPTFEの融点を示さなかった。非常に高い即ち、37重量%のPTFEにおいて、Viton（登録商標）表皮及び核部分の試料のTgは同時に14又は15°C低下した。機械的混合によって製造されたPTFE/Viton（登録商標）ブレンドは、非常に異なったDSC特性を持つと予想されるであろう。表皮部分試料も核部分試料も共にPTFEの微結晶に対応するPTFEの融解吸熱を示したであろう。良好な機械混合が与えられれば、表皮部分試料及び核部分試料に対する融解熱量は同等であり、PTFE濃度に直接比例したであろう。そしてViton（登録商標）のTgは影響を受けることはなかったであろう。

#### 【0086】実施例 6

##### 単純常圧法

##### 同一反応器中での異なったPTFE含量

A. Freon（登録商標）113中に一晩の浸せき、開始剤への短時間の浸せき、2%PTFE重量増加。平均重量が1.6399gの2個の#214Viton（登録商標）O-リング（McMaster-Carr Supply Company, P. O. Box 440, New Brunswick, NJから入手）をFreon（登録商標）113中に一晩浸せきし、次いでHFPOdPの0.16モル溶液に-15°Cで15分間浸せきした。O-リングを短時間空気乾燥し次いで53cmx53cmの大きさでニードルバルブを具備したガスサンプリング袋（SKC INC EIGHTY FOUR, PA. #232-08, Tedlar（登録商

標）ポリフッ化ビニルから製造）の中に移した。袋を使用のために準備する目的で下方の1隅を切り袋を窒素でフラッシュした。2個のO-リングを切り取った隅から挿入し、そして、テーパーングし、その隅を2、3回折り返し、そしてクランプで適当にねむことにより、袋を再密封した。袋を真空脱気し、四フッ化エチレンで緩やかに影らませて真空脱気を2回繰り返し、そして最後に実験のために四フッ化エチレンで5〜8cmの高さに緩やかに影らませた。続く2、5時間の間、O-リングがTFEを均一に吸収するのを確実にするために袋とその内容物を時々振とうした。もやのようなPTFE微粒子を、実験に入って45分後に袋の壁に、実験に入って90分後にに観察することができた（O-リング上への白色粉末の付着が、重合の直接の結果であるか袋の壁の粉末との接触の結果であるかを知ることは困難である）。全実験時間2、5時間の後、O-リングを袋から取り出した。その平均重量は1.7015gであった。緩やかに付着している重合体をO-リングから拭き取り、O-リングをポンプによる真空中で一晩乾燥したのち、O-リングの平均重量は、1.6769gであり、PTFE重量増加2、3%に相当した。この時点で、そのO-リングは、外観上、処理を施さないO-リングと区別できなかった。

【0087】B. CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>中で大きく膨潤したO-リング、開始剤への短時間の浸せき、同一反応器中での同時の約0.6%及び2.4%の重量増加。

【0088】各々の重量が約1.64gの2個の#214Viton（登録商標）O-リング（McMaster-Carr Supply Company, P. O. Box 440, New Brunswick, NJから入手）をHFPOdPの0.16モルFreon（登録商標）E1溶液に一晩（約16時間）浸せきした。第一のO-リングは処理を施さないViton（登録商標）O-リングであった。第二のViton（登録商標）O-リングは、室温で約1ヶ月間CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>に前もって浸せきし、大きく膨潤してい

た。この大きな膨潤は、開始溶剤液への浸せきを通して実験の終了までずっと持続した。

【0089】Oリングを開始剤への浸せきから取り出し、短時間空気乾燥し、次いで上記のA. で使用したのと同じガスサンプリング袋に入れた。2個のOリングを切り取った隅から挿入し、そして、テーピングし、その隅を2、3回折り返し、そしてクランプで適当に保持することにより、袋を再密封した。袋を真空にし、N<sub>2</sub>で緩やかに膨らませ、もう一度真空にし、そして最後に実験のために四フッ化エチレンで5~8cmの高さに緩やかに膨らませた。続く3時間の間、OリングがTFEを均一に吸収するのを確実にするために袋とその内容物を時々振とうした。実験の終了までに、緩やかに付着したPTFEが殆どの表面上に存在した。Oリングを袋から取り出したところ、平たいOリングの重量は1.6790gであり、大きく膨潤したOリングの重量は2.2437gであった。緩やかに付着している重合体をOリングから拭き取り、Oリングをポンプによる真空中で一晩乾燥したのち、それら重量は、それぞれ1.65g及び2.03gであった。この時点で、そのOリングは、外観上、処理を施さないOリングと区別できなかった。

#### 【0090】実施例 7

##### PTFEを含有するViton (登録商標)

平均重量が1個につき1.644gである2個の#214Viton (登録商標) Oリングを、室温で一晩Freon (登録商標) 113に浸せきし、平均重量を1.822gに増加させた。Oリングを、過酸化ヒソプチルの0.05モルFluorinert (登録商標) FC-75 (3M Industrial Chemical Products Division) 溶液に移し、-15℃で10分間浸せきしておいた。これらのOリングを短時間空気乾燥し、フライアイス上で冷却し、そして前もって冷却した400mlオートクレーブに入れた。オートクレーブを真空にし、TFE 25gを入れ、振とうし、そして80℃で4時間加熱した。オートクレーブ中の圧力は1.65MPaから1.39MPaへ低下した。オートクレーブから取り出した直後、Oリングには白色のPTFEの粉末が軽く付着しており、重量は1.7627gであった。真空中でOリング中の揮発性物質を取り除き(1.7478g)、そして付着しているPTFE粉末を薄い織物で拭き取ったところ、重量は更に減少して1.7419g(6%重量増加)になり、Oリングの外観は元の外観に戻った。

#### 【0091】実施例 8

##### PTFEを含有するChemraz (登録商標)

2個の#214Chemraz (登録商標) 505 Oリング (Greene, Tweed & Co., Detwiler Rd., Kulpville, PAより

入手)をFreon (登録商標) 113で濯ぎ、一晩空気乾燥した。その重量は、1.7367g及び1.7276gであった。それらをHFPOdP開始剤の0.16モルFreon (登録商標) E1溶液に-15℃で15分間浸せきした。Oリングを短時間空気乾燥し、フライアイス上で冷却し、そして前もって冷却した400mlオートクレーブに入れた。オートクレーブを真空にし、TFE 10gを入れ、振とうし、そして30℃で約4時間加熱し、この間オートクレーブの圧力は579kPaから400kPaに低下した。オートクレーブから取り出した直後、Oリングは、石目模様のグレーの外観をしておりなお少量のPTFEが緩やかに付着していた。緩やかに付着したPTFEを落とすと、2個のOリングの重量は2.0799g及び2.0939gであり、それぞれ20%及び21%の重量増加に相当していた。このことは、重量増加は、個々のOリングを管理していれば相当に均一であることを示している。

【0092】20%の重量増加を示すChemraz (登録商標) を横断面で切断した。走査電子顕微鏡によって、そのOリングの内部には、同じバッチから取った処理を施していないChemraz (登録商標) Oリングには存在しない、明確な環構造が見出された。フッ素濃度に関して断面をEDS (エネルギー分散型分光) 法で走査すると、一つのフッ素濃度の最大が表面に、第二のフッ素濃度の最大が表面から約300μmにある内部の環構造のところに、そしてフッ素濃度の最小が中心に存在している。

#### 【0093】実施例 9

##### 異なったゴムの同時処理

#### 30 単純大気圧法

重量が1.6596gの1個の#214Viton (登録商標) Oリング (McMaster-Carr Supply Company, P. O. Box 440, New Brunswick, NJから入手)をCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>に一晚浸せきし(重量は2.3075gに増加)、次いでHFPOdPの0.16モルCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>OCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>溶液に-15℃で1分間浸せきした。重量が1.7348gの1個の#214Chemraz (登録商標) 505 Oリング (Greene, Tweed & Co., Detwiler Rd., Kulpville, PAより入手)をCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>に一晚浸せきし(重量は2.5061gに増加)、次いでHFPOdPの0.16モルCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>OCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>溶液に-15℃で1分間浸せきした。重量が1.5797gの1個の#214Fluorel (登録商標) Oリング (Greene, Tweed & Co., Detwiler Rd., Kulpville, PAより入手)をCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>に一晚浸せきし(重量は2.0800gに増加)、次いでHFPOdPの0.16モルCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>OCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>溶液に-15℃で1分間浸せきした。重量が1.5797gの1個の#214Fluorel (登録商標) Oリング (Greene, Tweed & Co., Detwiler Rd., Kulpville, PAより

F<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>, 溶液に-15℃で1分間浸せきした。3個のO-リング全てをHFPOdP溶液から取り出し短時間空気乾燥し次いで18.5cm×15.2cmの大きさ(SKI INC EIGHTY FOUR, PA, #231-938)でニードルバルブを具備したTedlar(登録商標)ガスサンプリング袋の中に移した。袋をクランプで密閉し、N<sub>2</sub>で緩やかに膨張/真空脱気を2回、四フッ化エチレンで緩やかに膨張/真空脱気を2回行い、最後に実験のため四フッ化エチレンで緩やかに膨張させたままとした。袋とその内容物を、均一な重合を確実にするのを助けるために、適時1~2回振

磨いた鋼板に対する撓動力:

対照実験の目的で、処理を施していないChemraz(登録商標)O-リングを同一の撓動力測定にかけた。※

磨いた鋼板に対する撓動力:

#### 実施例 10

##### 異なったゴムの同時処理

##### 単純大気圧法

重量が約1.64gの1個の#214 Viton(登録商標)O-リング(McMaster-Carr Supply Company, P. O. Box 440, New Brunswick, NJから入手)をCF<sub>2</sub>CFHCFHCF, CF<sub>2</sub>に1ヶ月間浸せきし(重量は2.4gに増加)、次いでHFPOdPの0.16モルCF<sub>2</sub>CFHCFHCF, CF<sub>2</sub>溶液に-15℃で15分間浸せきした。重量が1.76gの1個の#214 Chemraz(登録商標)505 O-リング(Greene, Tweed & Co., Detwiler Rd., Kulpsville, PAより入手)をHFPOdPの0.16モルCF<sub>2</sub>CFHCFHCF, CF<sub>2</sub>溶液に-15℃で15分間浸せきした。2.5cm平方で1.50mm厚さのシリコンゴムをFreon(登録商標)113に週末を超えて浸潤し、次いでHFPOdPの0.16モルCF<sub>2</sub>CFHCFHCF, CF<sub>2</sub>溶液に-15℃で15分間浸せきした。2.5cm平方で2.11~2.24mm厚さのネオプレンをCCl<sub>4</sub>, FCH<sub>3</sub>に約1ヶ月間浸せきし、次いでHFPOdPの0.16モルCF<sub>2</sub>CFHCFHCF, CF<sub>2</sub>溶液に-15℃で15分間浸せきした。便宜のために、4個のゴム試料は、同時に同じ0.16モルHFPOdPの溶液に浸せきした。4個のO-リング全てをHFPOdP溶液から取り出し短時間空気乾燥し次いで35cm×53cmの大きさでニードルバルブを具備したTedlar(登録商標)ガスサンプリング袋(SKI INC EIGHTYFOUR, PA, #232-08)の中に移した。4個のゴムサンプルを切り取った隔から挿入し、そして、テーピングし、その隅を2、3回折り返し、そしてクランプで適当に掴むことにより、袋を再密封した。袋をN<sub>2</sub>で緩

\*として、一晚室温に放置した。緩やかに付着したPTFE粉末以外は、実験開始時と非常に類似した外観を持ったO-リングが得られた。真空中で乾燥し、緩やかに付着したPTFEを拭き落として、Viton(登録商標)O-リングの重量は約1.8862g(14%の重量増加)であり、Chemraz(登録商標)O-リングは2.0396g(18%の重量増加)であり、そしてFluorel(登録商標)O-リングは1.7692g(12%の重量増加)であった。

10 【0094】Chemraz(登録商標)O-リングについて行った摩擦測定の結果:

起動時 0.072 kg

平均 0.088 kg

※【0095】

起動時 0.63 kg

平均 0.50 kg

やかに膨張/真空脱気を2回、四フッ化エチレンで緩やかに膨張/真空脱気を2回行い、最後に実験のため四フッ化エチレンで緩やかに5~8cmの高さに膨張させた。続く5時間の間、ゴム試料がTFEを均一に吸収するのを確実にするために袋とその内容物を時々振とうした。ゴム試料を袋から取りだし検査した。Viton(登録商標)O-リングの重量は、袋からの取り出し直後で2.0221g、ポンプによる真空中で一晩揮発分を除去した後で1.8815g、緩やかに付着したPTFEをこすり落とし、触ると非常に滑りやすい光沢のないグレー/黒色の表面となった段階で1.8848g(14%の重量増加)であった。Chemraz(登録商標)O-リングの重量は、袋からの取り出し直後で1.9141g、ポンプによる真空中で一晩揮発分を除去した後で1.9076g、緩やかに付着したPTFEをこすり落とし、黒色の表面となった段階で1.8016g(2.9%の重量増加)であった。シリコンゴムの正方形のシートの重量は、袋からの取り出し直後で1.5468g、ポンプによる真空中で一晩揮発分を除去した後で1.5123g、緩やかに付着したPTFEをこすり落とし、滑りやすい表面となった段階で1.4740gであった。シリコンゴムの正方形のシートの厚さは、処理を施さないシリコンゴムのシートの厚さが1.51mmであるのに対して、1.59mmであった。シリコンゴムの燃焼分析の結果フッ素含量は0.96重量%であった。ネオプレンの正方形シートの重量は、袋からの取り出し直後で1.9896g、ポンプによる真空中で一晩揮発分を除去した後で1.7984g、緩やかに付着したPTFEをこすり落とし、黒色の表面となった段階で1.6496gであった。Neoprene(登録商標)ゴムの正方形シートの厚さは、処理を施さないネオプレンゴムのシートの厚さが2.13~2.24mmであるのに対して、1.96~2.03

mmであったが、これは、 $\text{CCl}_4, \text{FCH}_3$ への長期間の前浸せきが相当量の物質をゴムから洗い出したことを示している。ネオフレン試料のフッ素含量は燃焼分析によると1.03重量%であった。

【0096】Viton（登録商標）対照試料（上記実\*磨いた鋼板に対する摺動力：

#### 実施例 11

##### 非架橋フッ素化エラストマー中へのPTFEの重合

A. オートクレープ法。重量が2.3199gで長さ11.4cmの未硬化のChemraz（登録商標）505前成型品（部品へと成形され架橋されるべきものという意味、直径0.35cm, Greene, Tweed & Co., Detwiler Rd., Kulpville, PAより入手）及び重量が2.6509gで長さ12.1cmの未硬化のFluorel（登録商標）前成型品直径0.37cm（Greene, Tweed & Co., Detwiler Rd., Kulpville, PAより入手）をFreon（登録商標）113で濯ぎ一晚空気乾燥した。翌朝、その前成型品を、HFPOdP開始剤の0.16モルFreon（登録商標）E1溶液に-15℃で15分間浸せきした。Oリングを短時間空気乾燥し、ドライアイス上で冷却し、そして前もって冷却した400mlオートクレープに入れた。オートクレープを真空にし、TFE10gを入れ、振とうし、そして30℃で約4時間加熱し、この間オートクレープの圧力は加熱中の7℃、538kPaから終了時の30℃、248kPaに低下した。管からの取り出し直後には、Oリングに白色のPTFEが外皮状に付着していた。一晚真空下で乾燥し、PTFE外皮を落とし、残ったPTFEの多くを濡れたBrillo（登録商標）パッドでこすり取りそして秤量して、Chemraz（登録商標）前成型品では19%の重量増加があり、Fluorel（登録商標）前成型品では1.7%の重量増加があることが見出された。得られた前成型品は両者とも、表面へのPTFEの堆積の結果として、元の前成型品に比較して著しくグレーが濃くなった。

【0098】B. 低圧法。重量が2.7423gで長さ12.7cmの未硬化のChemraz（登録商標）505前成型品、直径0.35cm（Greene, Tweed & Co., Detwiler Rd., Kulpville, PAより入手）及び重量が2.7375gで長さ12.1cmの未硬化のFluorel（登録商標）前成型品、直径0.37cm（Greene, Tweed & Co., Detwiler Rd., Kulpville, PAより入手）をFreon（登録商標）113で濯ぎ一晚空気乾燥した。翌朝、その前成型品を、HFPOdP開始剤の0.15モルFreon（登録商標）E1溶液に-15℃で1分間浸せきした。※

磨いた鋼板に対する摺動力：

\* 施例5A）に比較して、本実施例において製造した14重量%のPTFEを含有するViton（登録商標）Oリングは、低減された滑り摩擦を示した。

【0097】

起動時 0.091kg

平均 0.059kg

※Oリングを短時間空気乾燥し、次いでニードルバルブを具備した18.5cmx15.2cmのTedlar（登録商標）ガスサンプリング袋（SKC INC EIGHTY FOUR, PA, #231-938）の中に移した。袋をクランプで密閉し、 $\text{N}_2$ で緩やかに膨張／真空脱気を2回、四フッ化エチレンで緩やかに膨張／真空脱気を2回行い、最後に実験のため四フッ化エチレンで緩やかに膨張させたままとした。袋とその内容物を、均一な重合を確実にするのに助けるために適時1〜2回振とうして、一晚室温に放置した。回収された前成型品を一晚真空下で乾燥した。緩やかに付着したPTFEを拭き取った後、Chemraz（登録商標）前成型品の重量は2.8888g（5%重量増加）であり、Fluorel（登録商標）前成型品の重量は2.7484g（0.4%重量増加）であった。

##### 【0099】実施例 12

##### ブナN中へのPTFEの重合

重量が1.0374gの1個の#214ブナN Oリング（McMaster-Carr Supply Company, P. O. Box 440, New Brunswick, NJ, #9452K34）を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に1晩浸せきし（重量は1.6659gに増加）、次いでHFPOdPの0.16モル $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2$ 溶液に-15℃で15分間浸せきした。【0100】OリングをHFPOdP溶液から取りだし、短時間空気乾燥し、次いでニードルバルブを具備した18.5cmx15.2cmのTedlar（登録商標）ガスサンプリング袋（SKC INC EIGHTY FOUR, PA, #231-938）の中に移した。袋をクランプで密閉し、 $\text{N}_2$ で緩やかに膨張／真空脱気を2回、四フッ化エチレンで緩やかに膨張／真空脱気を2回行い、最後に実験のため四フッ化エチレンで緩やかに膨張させたままとした。袋とその内容物を、均一な重合を確実にするのに助けるために適時1〜2回振とうして、室温で5〜6時間放置した。容易に拭き取られる、PTFEの薄いコーティング以外には、開始時と非常に似た外観を持つOリングが得られた。真空下で乾燥し、緩やかに付着したPTFEを拭き取った後、ブナN Oリングの重量は1.1318g（9%重量増加）であった。

【0101】

起動時 0.43kg

対照実験の目的で、処理を施していないブナN Oーリングを同一の撹動力測定にかけた。

磨いた銅板に対する撹動力：

ブナN対照Oーリングと9重量%のPTFEを含有するOーリングの両方を、 $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F}$ に14時間浸せし、それぞれの開始時の重量の101%及び105%の $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F}$ を含有させた。Oーリングを真空中で開始時の重量に近い重量にまで乾燥し、次にn-ブチルアミンに22時間浸せし、対照Oーリングはその重量の69%を吸収したが、一方9重量%のPTFEを含有するOーリングはその重量の59%を吸収した。

#### 【0103】実施例 13

ポリウレタン中へのPTFEの重合

平均重量が1.1101gの2個の#214ポリウレタンゴムOーリング(McMaster-Carr Supply Company, P. O. Box 440, New Brunswick, NJ, #9558K35)を $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F}$ に1晩浸せし(重量は1.7764gに増加)、次いでHFPOdPの0.16モルCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>溶液に-15℃で15分間浸せし、OーリングをHFPOdP溶液から取りだし、短時間空気乾燥し、次いでドライアイス上で冷却し、前もって冷却した400mlオートクレーブに移した。オートクレーブを真空にし、TFE25gを入れ、振とうし、そして40℃で約4時間加熱し、この間オートクレーブの圧力は加温中の21℃、1.28MPaから終了時の40℃、1.14MPaに低下した。Oーリングの重量はこのとき平均1.4749gであった。真空中で乾燥し、緩やかに付着したPTFEを落とした後、ポリウレタンOーリングの平均重量は1.1473g(3.3%の重量増加)であった。Oーリングは、ところどころグレーの表面斑紋のある鈍い黒色の外観を持っていた。

#### 【0104】実施例 14

PTFE/PPVEを含有するViton (登録商標)

平均重量が1.6375gの2個の#214Viton (登録商標)Oーリング(IDが2.5cm、ODが3.2cm、断面の直径が0.32cm、McMaster-Carr Supply Company, P. O. Box 440, New Brunswick, NJから入手)をFreon (登録商標)113に1晩浸せし、次いで0.16モルHFPOdP溶液に-15℃で15分間浸せし、2個のOーリングを、短時間空気乾燥し、ドライアイス上で冷却し、そして前もって冷却した400mlオートクレーブに入れた。オートクレーブを真空にし、TFE25g及びペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)3gを入れ、振とうし、そして40℃で4時間加熱し、この間オートクレーブの圧力は

平均 0.50kg

\*【0102】

起動時 0.63kg

平均 0.50kg

1.71MPaから1.68MPaに低下した。Oーリングには、TFE/ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)共重合体の粉末が薄く付着しており、その平均重量は1.7308gであった。Oーリング中の揮発分を真空中で除去し(1.7102g)、そしてTFE/ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)共重合体粉末を紙タオルで拭き取ったところ、その重量は更に1.6832gに減少し(2.7%の重量増加)、Oーリングは、少し鈍い外観になった以外は元の外観に戻った。Oーリングは非常に滑りやすい感触を有していた。平均の滑り摩擦は0.084kgであった。

#### 【0105】実施例 15

PTFE/CTFEを含有するViton (登録商標)

平均重量が1.6517gの2個の#214Viton (登録商標)Oーリング(McMaster-Carr Supply Company, P. O. Box 440, New Brunswick, NJから入手)をFreon (登録商標)113に1晩浸せし、次いで0.16モルHFPOdP溶液に-15℃で15分間浸せし、2個のOーリングを、短時間空気乾燥し、ドライアイス上で冷却し、そして前もって冷却した400mlオートクレーブに入れた。オートクレーブを真空にし、TFE10g及びクロロトリフルオロエチレン10gを入れ、振とうし、そして40℃で4時間加熱し、この間オートクレーブの圧力は1.74MPaから1.48MPaに低下した。Oーリングは、外観上変化は見られなかったが、重量は平均して1.7496gであった。Oーリング中の揮発分を真空中で除去し、これにより重量は1.7095g(3%重量増加)に減少した。Oーリングは、開始時より似た外観であった。

#### 【0106】実施例 16

5個のViton (登録商標)Oーリング(McMaster-Carr, #9464K35, サイズ214)を、下記の表3に挙挙げした、HFCA-4310中にFreon (登録商標)E1流体が混合した種々の浸せき用溶液に1時間浸せし、次いでOーリングを、Freon (登録商標)E1中に溶解した0.15モル濃度のHFPOダイマー過酸化物中に-15℃で15分間浸せし、Oーリングを短時間空気乾燥し、予めN<sub>2</sub>でバージしておいたTedlar (登録商標)袋に移した。袋を密封し、バージ/真空脱気をN<sub>2</sub>で3回にTFEで2回行った。次いで、袋をTFEで満たす少なくとも16時間重合反応を行わせた。仕上がったOーリングを高真空中で乾燥し、そして数週間後に最終重量を測定する前に過剰のPTFEを拭き取ってきれいにした。結果

を表3に示す。溶液の減少は数週間継続し得るので、重量% PTFE増加は幾分高いかもしれないが、表に示された傾向は残存する。

\*

表 3

Teflon (登録商標) における置換したPTFEによる重量増加%

E	開始時重量 (g)	溶剤含量, %	試験重量 (g)*	PTFEによる重量増加, %
0%	1.6457	8.45	1.6808	2.13
15%	1.6490	6.75	1.6677	1.13
30%	1.6466	4.29	1.6617	0.92
40%	1.6645	3.46	1.6677	0.19
50%	1.6405	2.97	1.6485	0.49
53%	1.6481	2.97	1.6583	0.62
56%	1.6449	2.74	1.6539	0.55
60%	1.6457	2.27	1.6517	0.36
67%	1.6433	2.26	1.6470	0.23
71%	1.6490	2.26	1.6544	0.33
75%	1.6433	1.41	1.6455	0.13
90%	1.6421	1.21	1.6456	0.21
100%	1.6462	1.03	1.6487	0.15

\* E1とCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>の混合物中のE1の含量%

\* 3週間経過後の重量

## 【0108】実施例 17

添加剤を含まないポリ(HFP/VF<sub>2</sub>)中への11重量%のPTFEの重合

30 BaSO<sub>4</sub>が振りかけられたヘキサフルオロプロピレン80重量%/フッ化ビニリデン40重量%共重合体のペレット20gを、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCFC<sub>2</sub>に溶解した0.15モル濃度のHFPOdPに-15℃で1時間浸せかけた。ペレットを、短時間空気乾燥し次いで、前もって冷却した400mlオートクレーブに入れることができるようになるまでドライアイス上で保存した。オートクレーブを真空にしそして四フッ化エチレン5gで満たした。オートクレーブの内容物を30℃で8時間振とうすると、圧力は加熱中に観測された最高の270kPaから実験終了時の34.5kPaに低下した。ペレットは、重量が22.21gになっており、その表面にはPTFEの斑点が観察された。真空下で乾燥しこれにより重量は、11%の重量増加に相当する22.18gに減少した。

## 【0109】実施例 18

40 重量が1.7348gのChemraz (登録商標) 505 O-リングをCF<sub>3</sub>ClCCl<sub>2</sub>Fに室温で一晩浸せきし、重量を2.5081gに増加させた。そのO-リングを次にHFPOdP開始剤の0.18モルCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCFC<sub>2</sub>溶液に-15℃で1分間浸せかけた。O-リングを開始剤溶液から取りだし、短時間

空気乾燥しそして18.5cmx15.2cmのTeflon (登録商標) ガスサンプリング袋 (SKC Inc., Eighty-Four, PA, #231-938) の中に入れた。袋をクランプで密閉し、真空脱気とガス充填を繰り返して、即ちN<sub>2</sub>で2回そしてTFEで2回、行った。袋をN<sub>2</sub>でTFEで緩やかに膨張させ室温で一晩放置した。真空下で一晩乾燥した後、Chemraz (登録商標) O-リングの重量は2.0396gであり、約18%の重量増加に相当した。O-リングの表面には明らかなPTFE堆積物は存在しなかったけれども、O-リングは目視で実験開始時より大きかったし、なめらかな感触を持っていた。剃刀の刃を用いて表面の皮を核部分から切り離しそして皮部分と核部分を、処理を施していないChemraz (登録商標) O-リングから切り取った皮部分と核部分の試料と共に別のDSC分析にかけた。第一の加熱は、N<sub>2</sub>下10℃/分で-75℃~100℃の加熱で、Chemraz (登録商標) を劣化することなく標準の熱履歴を持たせるために用いられた。第二の加熱は、N<sub>2</sub>下10℃/分で-75℃~100℃の加熱で下記の表4に関するデータ、試料のChemraz (登録商標) 部分に関してはT<sub>g</sub>、Chemraz (登録商標) 中に埋め込まれているPTFEの微結晶に関してはT<sub>m</sub>、を探索するために用いられた。

【0110】

【表4】

表 4

O-リング 材料	Wt. % PTFE	表 皮			内 部 核		
		Chemraz <sup>®</sup> T <sub>g</sub>	PTFE T <sub>m</sub>	Chemraz <sup>®</sup> T <sub>g</sub>	PTFE T <sub>m</sub>	Chemraz <sup>®</sup> T <sub>g</sub>	PTFE T <sub>m</sub>
焼硬せず、 処理	なし 18%	-18°C -19°C	-18°C 122°C 4 J/g	-18°C -19°C	N.D. N.D.	N.D.	N.D.

N.D. 検出せず  
J/g 融解熱、ジュール/g

【0111】PTFEの微結晶が皮部分に検出されたが、核部分には検出されなかった。皮部分の微結晶に対する融解熱4 J/gは、PTFEの結晶が70 J/gの融解熱を持ったであろうと仮定してPTFE18%/Chemraz（登録商標）82%の機械的混合物に対して予想される>12 J/gより小さい値であった。皮部分と核部分の両方において、Chemraz（登録商標）T<sub>g</sub>が1°C低下した。本発明の基本的特徴及び好ましい態様を以下に列挙する。

【0112】1. 遊離基開始剤及び、該遊離基開始剤によって重合が開始され得る少なくとも1種のフッ素化オレフィンをエラストマー中に拡散させ、そして該エラストマーを加熱して該フッ素化オレフィンの重合を開始させることを含んで成る重合体組成物を製造する方法。

【0113】2. 該エラストマーが架橋されている上記1項に記載の方法。

【0114】3. 該エラストマーが架橋されていない上記1項に記載の方法。

【0115】4. 該遊離基開始剤、又は該フッ素化オレフィン、又は該遊離基開始剤及び該フッ素化オレフィンが該エラストマーに拡散する前又は拡散中に、該エラストマーが膨潤する上記1項に記載の方法。

【0116】5. 該加熱が該エラストマーが膨潤する時に行われる上記4項に記載の方法。

6. 該エラストマーが高度にフッ素化された液体で膨潤する上記4項に記載の方法。

【0117】7. 該エラストマーがフッ素化エラストマーである上記1項に記載の方法。

【0118】8. 該エラストマーが、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、フッ化ビニル、エチレン又はプロピレンの中の少なくとも2種以上から製造される上記7項に記載の方法。

【0119】9. 該フッ素化オレフィンが、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）、3,3,3-トリフルオロプロペン又はフッ化ビニルの中の1種以上である上記1項に記載の

方法。

10 【0120】10. 該フッ素化オレフィンがテトラフルオロエチレンである上記1項に記載の方法。

【0121】11. 該フッ素化オレフィンがテトラフルオロエチレンである上記7項に記載の方法。

【0122】12. エラストマー及び熱可塑性フッ素化重合体を含んで成る成形部品であって、該エラストマー中の該熱可塑性フッ素化重合体の濃度が、該成形部品の表面からの距離が増加するにつれて変化し、そして該熱可塑性フッ素化重合体が該成形部品中の該エラストマーと該熱可塑性フッ素化重合体との合計の約0.1〜約50重量%であることを特徴とする成形部品。

【0123】13. 該熱可塑性フッ素化重合体がポリテトラフルオロエチレンである上記12項に記載の成形部品。

【0124】14. 該エラストマーが、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、フッ化ビニル、エチレン又はプロピレンの中の少なくとも2種以上から製造される上記12項に記載の成形部品。

【0125】15. 該エラストマーが、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン及び場合によってはテトラフルオロエチレン；テトラフルオロエチレン及びペルフルオロ（メチルビニルエーテル）；テトラフルオロエチレン及びプロピレンから製造される上記13項に記載の成形部品。

【0126】16. 該エラストマーが架橋されている上記12項に記載の成形部品。

【0127】17. 該エラストマーが架橋されていない上記12項に記載の成形部品。

【0128】18. エラストマー及び熱可塑性フッ素化重合体を含んで成る成形部品であって、該熱可塑性フッ素化重合体が、示差走査熱量法によって融点を測定した時に融点を示さないか、又は該融点が、フッ素化重合体単独について測定した際の値から少なくとも30°C移動していることを特徴とする成形部品。

【0129】19. エラストマー及び熱可塑性フッ素化重合体を含んで成る成形部品であって、該熱可塑性フッ素化重合体が、固有の融点を持って表面に同時に存在し、そして表面より下方にもまた存在し、該表面より下

方にある熱可塑性フッ素化重合体が、示差走熱量測定法によって融点を測定した時に融点を示さないか、又は該融点が、フッ素化重合体単独について測定した際の値から少なくとも30℃移動していることを特徴とする成形部品。

【0130】20. エラストマー及び熱可塑性フッ素化重合体を含んで成る成形部品であって、該エラストマーのガラス転移温度が、該エラストマー単独のガラス転\*

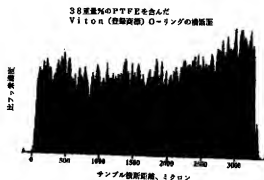
移温度と比較した時に少なくとも10℃移動していることを特徴とする成形部品。

【0131】21. 該重合が袋の中で行われる上記1項に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】38重量%のPTFEを含んだViton（登録商標）Oリングの横断面における比フッ素濃度を示す。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 チャールズ・ウインフィールド・スチュワート・シニア  
アメリカ合衆国デラウェア州19711ニュー  
アーク・ジョブズレイン4

(72)発明者 ロバート・クレイトン・ウエランド  
アメリカ合衆国デラウェア州19807ウイ  
ミントン・トワデルミルロード510